

Adhäsion und Wechselwirkungen von Polycarbonat und Polyamid auf Stahloberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Sascha Sedelmeier
aus Müllheim

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

17.02.2017

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. habil. Winfried Daum

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann

Gutachter

apl. Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Wieser

Danksagung

Vom Beginn meiner Promotionsphase, bis hin zur Fertigstellung dieser Dissertation, wurde ich von vielen großartigen Menschen unterstützt. Ohne deren Hilfe wäre es mir sehr wahrscheinlich nicht möglich gewesen, bis hier her zu kommen.

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Gerhard Ziegmann der sich als mein Doktorvater immer wieder die Zeit für intensive und konstruktive Diskussionen genommen und dabei diese Arbeit maßgeblich mitgestaltet hat. Vor allem als externer Promotionsstudent ist dies nicht selbstverständlich. Danke dafür.

Des Weiteren danke ich den beiden Beisitzern Herr Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs und Herr Prof. Dr. Jürgen Wieser deren Türen für Diskussionen ebenfalls immer offen standen. Insbesondere Herr Prof. Dr. Wieser leistete hier durch seine Betreuung und Unterstützung vor Ort in Darmstadt einen ganz besonderen Beitrag.

Während der Bearbeitung des Themas am Fraunhofer LBF in Darmstadt wurde ich von Reinhold Damko, Axel Nierbauer, Wilfried Kolodziej und Günther Vulpius bei der Entwicklung der Methode zur mechanischen Prüfung sowie dem Aufbau der Extruderdüse unterstützt. Für die ergiebigen Diskussionen im chemischen Bereich danke ich besonders Dr. Jan Spengler, Dr. Bernd Steinhoff und Dr. Konrad Burlon, die mich sowohl bei der Methodenentwicklung, als auch bei der Interpretation der Ergebnisse immer wieder zur Seite standen und die Ergebnisse mit mir zusammen kritisch hinterfragt haben.

Eine Vielzahl weiterer Kollegen hat sich ebenfalls immer wieder an den Diskussionen beteiligt. Zu nennen sind hier Felix Dillenberger, Alexander Knieper, Dr. Tobias Schuster sowie Arno Reil. Außerdem danke ich Utz Semmler, Charles Dufresne und Tobias Schwanhäuser die mich im Rahmen ihrer Praktika oder Abschlussarbeiten unterstützt haben.

Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maus-Friedrichs an der TU Clausthal. Hier zu nennen sind Dr. Lienhard Wegewitz, Dr. René Gustus und Maria Sonnenberg. Die intensive Zusammenarbeit in den letzten Jahren war immer angenehm und äußerst produktiv.

Weiterhin danke ich allen, die sich bereit erklärt haben diese Dissertation im Rahmen eines Lektorats zu unterstützen. Neben bereits genannten Personen danke ich hier Dr. Sebastian Mönnich, Theresa Döll, Janina Eickemeier, Julia-Maria Maaß und Ines Roth.

Großer Dank gilt meiner Freundin – Natascha Zimmer. Sie hat, vor allem im letzten Jahr, auf vieles verzichtet. Danke für Dein Verständnis!

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern Bernd und Brigitte Sedelmeier danken. Sie haben mich auf meinem Weg immer unterstützt und somit das alles erst ermöglicht. Dafür bin ich auch unabhängig von dieser Arbeit sehr dankbar.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	i
Kurzfassung.....	ii
1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Aufgabenstellung.....	3
3 Stand der Forschung.....	5
4 Vorgehensweise.....	12
5 Wissenschaftliche Betrachtung der Grenzfläche	14
5.1 Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen	14
5.1.1 Physikalische Wechselwirkungen	14
5.1.2 Chemische Wechselwirkungen	16
5.2 Oberflächen.....	21
5.2.1 Metalle	22
5.2.2 Kunststoffe	24
5.3 Oberflächenenergie, -spannung, -arbeit.....	25
5.4 Adhäsion.....	27
6 Verwendete Werkstoffe	30
6.1 Stahlsubstrat	30
6.2 Formmassen	30
6.2.1 Polycarbonat (PC)	31
6.2.2 Polyamid (PA).....	32
6.3 Grenzfläche Polymer / Metall.....	33
7 Systematische Betrachtung der Wechselwirkungen von Polymer und Metall	35
7.1 Definierter Kontakt mit stehender Schmelze	35
7.2 Definierter Kontakt mit bewegter Schmelze	39
7.3 Wechselwirkung in verdünnter Lösung.....	40
8 Prüf- und Analysemethoden.....	43
8.1 Scherprüfung.....	43
8.2 FTIR-Spektroskopie	44

8.3	Stippendetektion	46
8.4	UV/vis-Spektroskopie	50
8.5	DSC	53
8.6	TGA	54
9	Konstruktion und Aufbau der verwendeten Vorrichtungen	55
9.1	Probenhalterung zur definierten Lasteinleitung in der Scherprüfung.....	55
9.2	Extruderdüse	57
9.2.1	Plättchenbereich	57
9.2.2	Detektorplatte	60
9.2.3	Zusammenbau.....	61
10	Aufklärung der Wechselwirkungen in der Grenzfläche Polymerschmelze/Stahl	62
10.1	Gefügeuntersuchungen am Stahl	63
10.2	Kontakt: stehende Schmelze - Stahl.....	63
10.2.1	Systematik	63
10.2.2	Quantifizierung der Adhäsion in der Scherprüfung.....	64
10.2.3	FTIR-Spektroskopie.....	70
10.2.4	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit stehender Schmelze	83
10.3	Kontakt: bewegte Schmelze - Stahl.....	85
10.3.1	Stippendetektion	85
10.3.2	FTIR-Spektroskopie.....	86
10.3.3	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit bewegter Schmelze	89
10.4	Wechselwirkungen in verdünnten Polycarbonatlösungen	90
10.4.1	Systematik	90
10.4.2	Beobachtungen.....	91
10.4.3	FTIR-Spektroskopie.....	93
10.4.4	UV/vis-Spektroskopie	96
10.4.5	Thermische Analyse	98

10.4.6	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit verdünnten Polycarbonatlösungen	101
10.5	Wechselwirkungen in verdünnten Diphenylcarbonatlösungen	102
10.5.1	Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit verdünnten Diphenylcarbonatlösungen	105
11	Zusammenfassung	106
12	Ausblick	112
	Abbildungsverzeichnis	114
	Tabellenverzeichnis	118
	Literaturverzeichnis	119
	Anhang	I
I	Konstruktionszeichnungen	I
I.I	Einspannvorrichtung für die Scherprüfung	I
I.II	Extruderdüse	V
II	Versuchspläne	XVII
II.I	Polycarbonat	XVII
II.II	Polyamid	XVIII
III	Kaft-Weg-Kurven	XIX
III.I	Polycarbonat	XIX
III.II	Polyamid	XXI

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzung	Bedeutung
AIP-PVD	Arc Ion Plating - Physical Vapor Deposition
BPA	Bisphenol-A
Cr(II)Cl	Chrom-(II)-Chlorid
CrN	Chromnitrit
COC	Cycloolefin-Copolymer
DLC	Diamond-like Carbon
DPC	Diphenylcarbonat
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDS	Elektrische Doppelschicht
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Fe(III)Cl	Eisen-(III)-Chlorid
FTIR	Fouriertransformierte Infrarot Spektroskopie
G	Verbundfestigkeit
IHP	Innere Helmholtzebene
MeCl	Methylenchlorid
OHP	Äußere Helmholtzebene
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PMMA	Polymethylmethacrylat

Abkürzung	Bedeutung
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TiN	Titannitrit
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A	---	Absorption
B	mm	Breite des Fließkanals
c	$mol \cdot L^{-1}$	Stoffmengenkonzentration
c_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
d	cm	durchstrahlte Schichtdicke
D	$N \cdot mm^{-1}$	Federkonstante
$e_{Rechteck}$	---	Geometriekonstante für den Rechteckquerschnitt
ΔEN	---	Elektronegativitätsdifferenz
H	mm	Höhe des Fließkanals
I / I_0	---	durchstrahlte / eingestrahlte Lichtintensität
L	mm	Länge des Fließkanals
\dot{V}	$m^3 \cdot s^{-1}$	Volumendurchsatz
α	---	statistischer Vertrauensbereich
γ	$J \cdot m^{-2}$	Oberflächenenergie
$\dot{\gamma}_{rep}$	s^{-1}	repräsentative Schergeschwindigkeit
ϵ	$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	molarer Extinktionskoeffizient
η	$Pa \cdot s$	Schmelzeviskosität
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
μ	g	reduziert Masse
ν	cm^{-1}	Wellenzahl
ξ	mm^{-1}	Oberflächen/Volumen-Verhältnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
Ω	<i>Hz</i>	Resonanzfrequenz

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den Vorgängen, die in der Grenzfläche zwischen Polymerschmelzen und Stahloberflächen ablaufen und zur Bildung von Belägen führen. Diese Beläge ziehen in technischen Anwendungen häufig Ausfallzeiten zur Reinigung der Oberflächen nach sich. Eine Ablösung der Beläge kann außerdem zu Stippen im Formteil führen.

Obwohl dieses Problem seit Langem bekannt ist, ist es bisher nicht systematisch untersucht worden. Frühere Ansätze verfolgten die Strategie, Beläge im Trial & Error Verfahren zu vermeiden. Ein tiefgreifendes Verständnis der Vorgänge die zur Belagbildung führen, gab es bisher nicht.

Im Rahmen von Untersuchungen an stehenden Schmelzen im Kontakt mit der Stahloberfläche und anschließenden Scherprüfungen kann zunächst gezeigt werden, dass die Adhäsion der Formmasse in gewissen Grenzen von den Verarbeitungsparametern abhängt. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie zeigt sich aber auch, dass die Belagbildung davon unabhängig ist. Somit sind Belagbildung und Adhäsion der Formmasse am Stahl nicht gleichzusetzen. Des Weiteren zeigt die FTIR-Spektroskopie, dass sich das Polymer in der Grenzschicht von der ursprünglichen Formmasse unterscheidet. Diese Beobachtung bestätigt sich bei Untersuchungen am Extruder mit fließender Schmelze. Die Ergebnisse deuten auf Wechselwirkungen in der Grenzschicht, die ihren Ursprung in der Stahloberfläche haben.

Im nächsten Schritt werden die Wechselwirkungen der Hauptlegierungsbestandteile des verwendeten Stahls mit den Polymermolekülen in verdünnten Lösungen betrachtet. Diese Untersuchungen zeigen, dass Eisenionen in der Lage sind, mit den Polycarbonatmolekülen in Wechselwirkung zu treten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen deuten auf eine Komplexbildung am freien Elektronenpaar der Carbonylgruppe hin. Da Eisenionen in der Lage sind mehrere Liganden zu binden, kann von einer Art Netzbildung ausgegangen werden, die dazu führt, dass sich der Belag aus der Schmelze abscheidet.

Die hier ermittelten Ergebnisse liefern zum ersten Mal die Möglichkeit gezielte Strategien zu entwickeln der Belagbildung entgegen zu wirken bzw. diese gänzlich zu verhindern.

1 Einleitung und Motivation

Aus Kunststoffen hergestellte Formteile finden sich heute in einer Vielzahl verschiedener Anwendungen. Das ohnehin schon vielseitige Eigenschaftsprofil des Werkstoffs lässt sich mit Hilfe verschiedener Füll- oder Verstärkungsstoffe und/oder dem Einsatz von Additiven noch weiter an die jeweiligen Anforderungen anpassen. Die mit Abstand gängigsten Verarbeitungsverfahren thermoplastischer Kunststoffe sind Spritzguss und Extrusion, wobei in beiden Fällen die Formmasse im schmelzeähnlichen Zustand verarbeitet wird. Die Schmelze wird zunächst durch Fließvorgänge in die gewünschte Geometrie gezwungen und anschließend wieder abgekühlt. In der Regel kommen in den Verarbeitungsmaschinen Verfahrenseinheiten zum Einsatz, die aus Stahl in unterschiedlichen Legierungen hergestellt werden. Dabei kommt es über den gesamten Fließweg zum Kontakt der Formmasse mit Stahloberflächen. Die Wechselwirkungen, die bei diesem Kontakt stattfinden, sind bisher weitestgehend unerforscht. Die Folgen daraus aber umso weitreichender. So kommt es, unter bisher nicht geklärten Randbedingungen, zu einer Belagbildung auf den Stahloberflächen. Dabei lagern sich bisher nicht identifizierte Substanzen an den Wänden der Fließkanäle ab. Problematisch wird dies, wenn sich diese Beläge im laufenden Prozess ablösen und als sogenannte Stippen oder Black Specks (s. Abb. 1-1, roter Kreis) wieder in die Schmelze und dadurch in das Formteil gelangen.

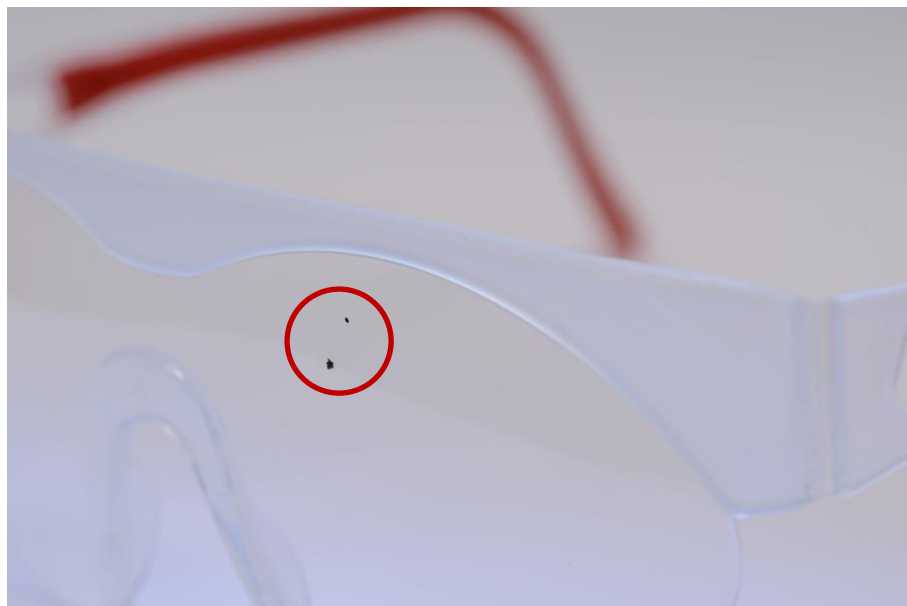


Abb. 1-1: Black Specks (im roten Kreis) in einer spritzgegossenen Schutzbrille

In den meisten Fällen wirkt sich dies zwar nicht auf die Funktion des Formteils aus, wird aber häufig vom Kunden als Qualitätsmangel empfunden und reklamiert. Im Fall von optischen

Bauteilen, wie zum Beispiel Linsen, kann aber auch durchaus die Funktion beeinträchtigt werden.

Der bisherige Umgang mit diesem Phänomen beschränkte sich darauf, im Trial & Error-Verfahren so lange den Prozess anzupassen, bis keine Stippen mehr entstehen. Auch die Suche nach geeigneten Beschichtungssystemen auf den Stählen oder Anpassungen der Formmassen beschränkten sich auf dieses Vorgehen. So konnten zwar für den jeweiligen Einzelfall Stippen erfolgreich vermieden werden, ein allgemeiner Lösungsansatz des Problems steht aber bis heute nicht zur Verfügung. Warum solche Systeme in einen Fall zur Verringerung von Stippen führen, in anderen Fällen aber nicht, wurde nicht systematisch untersucht.

Die vorliegende Arbeit soll ebendiese Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Kunststoffschmelze und Stahloberfläche genauer beleuchten. Dabei werden systematisch die dort stattfindenden Wechselwirkungen identifiziert. Es wird bewusst auf ein Trial & Error-Verfahren verzichtet. Stattdessen werden Modellsysteme betrachtet, die aus den Erfahrungen industrieller Partner abgeleitet wurden. Dabei kommen in ersten grundlegenden Schritten Methoden zum Einsatz, die Fließvorgänge, wie sie im Prozess stattfinden, ausklammern. So werden zwar nicht exakt die Randbedingungen in den Produktionslinien nachgestellt, die Vorgänge können so jedoch besser verstanden und beschrieben werden. Anschließend werden Ergebnisse auf fließende Schmelzen übertragen und verifiziert.

Die systematisch erarbeiteten Erkenntnisse werden in Zukunft helfen, Stähle und Formmassen so auszuwählen oder zu modifizieren, dass die Belagbildung in den Maschinen minimiert werden kann. Dies resultiert in einer Verbesserung der Produktqualität. Außerdem werden Kosten, die durch Reklamationen und Standzeiten aufgrund umfangreicher Reinigungsprozesse entstehen, minimiert. Die gewonnenen Erkenntnisse können auch für andere Verfahren, wie zum Beispiel fügetechnische Fragestellungen, herangezogen werden. Durch genauere Kenntnisse der Haftmechanismen von Kunststoffen auf Metallen lassen sich robustere Klebe- oder Schweißprozesse entwickeln. Dies ist vor allem in Bereichen, in denen Leichtbau zum Einsatz kommt, von großem Interesse.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Stahl und Kunststoffschmelzen in den frühen Phasen der Bildung und des Wachstums von Belägen und deren Ablösung zu vertiefen. Dabei steht nicht im Vordergrund im Rahmen der Untersuchungen Beläge zu vermeiden, sondern erstens deren Entstehung zu verstehen, um zweitens daraus zielgerichtete Strategien zur Vermeidung der Beläge zu entwickeln. So soll das heute übliche Trial & Error-Vorgehen bei Stahlauswahl und Formmasserezeptur überwunden werden.

Innerhalb der Untersuchungen soll die Belagbildung nicht vermieden, sondern provoziert werden. Zum einen um kritische Randbedingungen zu identifizieren, die die Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Stahloberfläche begünstigen, zum anderen werden so Beläge generiert, die mit Hilfe analytischer Methoden tiefer untersucht werden können. Auf diese Weise soll ein Verständnis der Vorgänge in der Grenzschicht Metall/Kunststoffschmelze aufgebaut werden. Einige der denkbaren Ursachen der Belagbildung sind in Abb. 2-1 dargestellt.

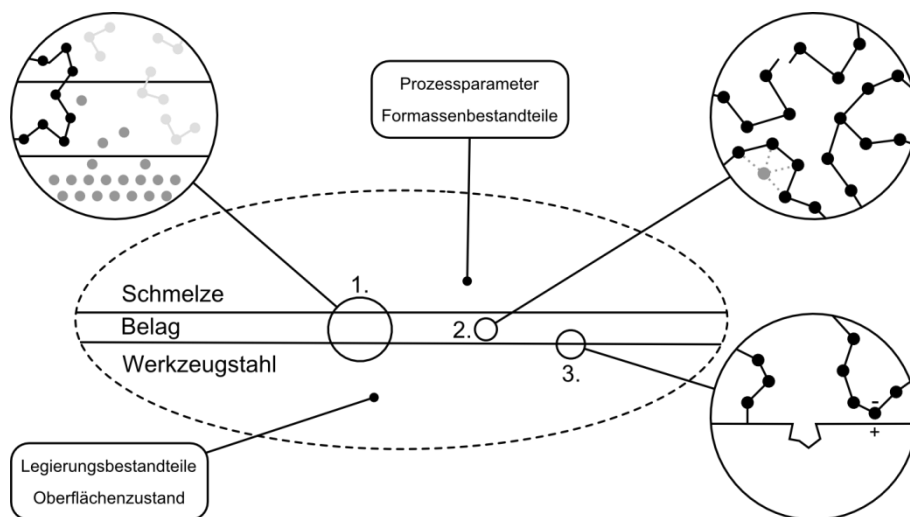


Abb. 2-1: Darstellung einiger möglicher Zusammenhänge, die zur Belagbildung führen können

Es ist bisher nicht geklärt, woraus die Beläge auf den Stahloberflächen bestehen. Denkbar ist sowohl, dass sie aus Polymermolekülen als auch, dass aus in der Formmasse enthaltenen niedermolekularen Bestandteilen bestehen (vgl. Abb. 2-1, 1). Außerdem können auch Bestandteile des Werkzeugstahls oder dessen Passivschicht an der Belagbildung beteiligt sein. Des Weiteren ist nicht bekannt, ob und in welcher Weise sich die Beläge chemisch von der ursprünglichen Formmasse unterscheiden. Findet eine solche Veränderung statt, kann diese auf unterschiedlichen Mechanismen basieren (vgl. Abb. 2-1, 2). Die wechselwirkenden

Moleküle können z. B. unter thermischer Belastung gespalten und/oder vernetzt werden. Außerdem ist eine Wechselwirkung verschiedener Molekül- bzw. Atomspezies denkbar.

Die Art und Weise, wie die Beläge auf der Stahloberfläche anhaften, ist ebenfalls nicht geklärt. Es kann sich um eine kovalente Anbindung, eine elektrostatische Wechselwirkung oder um formschlüssige Verbindungen aufgrund von kleinsten Kavitäten in der Stahloberfläche handeln (vgl. Abb. 2-1, 3). Alle diese Vorgänge sind von gewissen Randbedingungen abhängig. So bedingen zum Beispiel die Legierungsbestandteile und die chemische Zusammensetzung der Passivschicht auf der Stahloberfläche die Oberflächenenergie und somit die Benetzbarkeit des Stahls mit Schmelze. Außerdem ist die Oberflächenrauheit ein wichtiger Parameter hinsichtlich der Adhäsion. Zusätzlich wird durch die Formmasse festgelegt, welche Moleküle vorhanden sind und somit zur Belagbildung zur Verfügung stehen. Prozessparameter wie Durchsatz, Temperaturen und Schmelzedruck sind zusätzliche Parameter, deren Einfluss auf die Belagbildung und dessen Ablösung zwar denkbar ist, jedoch bisher nicht untersucht wurde.

Im Abschluss dieser Arbeit sollen Fragen, die mit dem bisher angewandten Trial & Error-Verfahren nicht beantwortet werden konnten, geklärt werden. Die Ergebnisse sollten besonders in Bezug auf folgende Fragen diskutiert werden:

- Welcher Natur sind die ablaufenden Wechselwirkungen?
- Welche Prozessparameter, Formmassenbestandteile oder Gefügebestandteile haben einen Einfluss auf die Belagbildung?
- Können allgemein gültige Ansätze verfolgt werden, um die Belagbildung in Zukunft zu minimieren oder sogar zu verhindern?
- Können die Ergebnisse im Hinblick auf die Entwicklung von neuen Beschichtungssystemen genutzt werden?

3 Stand der Forschung

Belagbildung auf Stahloberflächen kunststoffverarbeitender Maschinen stellt seit vielen Jahren ein Problem dar. Trotz der dadurch immer wieder verursachten Qualitätsmängel und Produktionsausfälle, wurden die zu Grunde liegenden Mechanismen bisher nicht systematisch untersucht. Bisherige Herangehensweisen beschränkten sich darauf, der Belagbildung mit Hilfe von Beschichtungssystemen vorzubeugen [1–3]. Andere Ansätze verfolgten die Strategie, mittels Additivierung von Formmassen der Belagbildung entgegen zu wirken [4–8]. Meist funktionieren die dabei ermittelten Lösungen nur für diesen konkreten Anwendungsfall. Aufgrund fehlender Systematik konnte daraus jedoch kein grundlegendes Verständnis der Mechanismen der Belag- bzw. Stippenbildung abgeleitet werden. So können zum Beispiel Beschichtungssysteme wie DLC (Diamond-like Carbon), CrN (Chromnitrit) oder TiN (Titanitrit) im Einzelfall durchaus erfolgreich Belagbildung unterbinden bzw. verringern [9; 10]. In einem anderen Fall - mit gleicher Formmasse - versagen diese jedoch und können somit nicht in jedem Fall die Lösung für das Phänomen der Belagbildung darstellen. Die langjährige Erfahrung kunststoffverarbeitender Unternehmen legt nahe, auch Additivierung, Molekulargewicht, Temperaturführung und Verweilzeiten als mögliche Ursachen und somit für die vorliegende Arbeit wichtige Parameter heranzuziehen [10–13].

Einen sehr umfassenden Ansatz verfolgte ein BMBF-Vorhaben [14], das durch das Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Aachen und das Institut für Oberflächentechnik (IOT) der TU Braunschweig in Zusammenarbeit mit einem großen Kreis aus Industrieunternehmen bearbeitet wurde. Das Vorhaben verfolgte das Ziel, die Belagbildung auf Extruderschnecken zu verhindern bzw. zu minimieren. In mehreren Arbeitspaketen sind dazu Beschichtungssysteme, Aufschmelzverhalten sowie die Additivierung einer Formmasse betrachtet worden. Alle Untersuchungen verfolgten einen phänomenologischen Ansatz, indem zum Beispiel Rauheiten, Haftkräfte und Anlassfarben betrachtet wurden. Die Aufklärung der Wechselwirkungen, die in der Grenzschicht Polymer/Metall stattfinden, blieb außen vor. Es konnte gezeigt werden, dass die Verarbeitung von Cycloolefin-Copolymeren (COC) hinsichtlich der Entstehung von Stippen mit Hilfe von Gleitmitteln deutlich erleichtert wird. Polyethersulfon (PES) zeigt, zusätzlich zur Belagbildung, eine korrosive Wirkung auf den Stahl. Schichtsysteme aus einem AIP-PVD Verfahren (Arc Ion Plating - Physical Vapor Deposition) zeigen bezüglich der Korrosion keine Verbesserung. Als am wirkungsvollsten bezüglich der Vermeidung von Belägen wurden sauerstoffhaltige Beschichtungssysteme wie $\text{Cr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{ON}$ identifiziert. Formteile, die mit solchen Schnecken hergestellt wurden, zeigten deutlich weniger Stippen verglichen mit unbeschichteten Schnecken. Außerdem sind die Adhäsionskräfte der Formmasse auf dem beschichteten Stahl deutlich geringer. Ähnliche

Tendenzen zeigten Untersuchungen an beschichteten Rückstromsperrern. Abschließend muss jedoch gesagt werden, dass weder für die Anhaftung noch für die Belagbildung eine Systematik erkannt werden konnte. Somit ist weiterhin für jede Formmasse und jeden Anwendungsfall die geeignete Beschichtung im Trial & Error-Verfahren zu ermitteln. Eine belastbare Aussage darüber, welche Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Belagbildung haben, ist darum unmöglich.

Tannenbaum et al. konnten in [15] experimentell belegen, dass Polymethylmethacrylat (PMMA) über einen komplexen Reaktionsmechanismus (s. Abb. 3-1) an eine Al_2O_3 Oberfläche anbindet. Zunächst wird die Estergruppe im PMMA-Molekül, unter Katalyse von Hydroxylgruppen in der Oberfläche des Aluminiumoxids, hydrolysiert. Im nächsten Schritt dissoziiert die entstandene Carboxylgruppe in Anwesenheit von Wasser, um dann mit den Aluminiumionen in der Substratoberfläche zu wechselwirken.

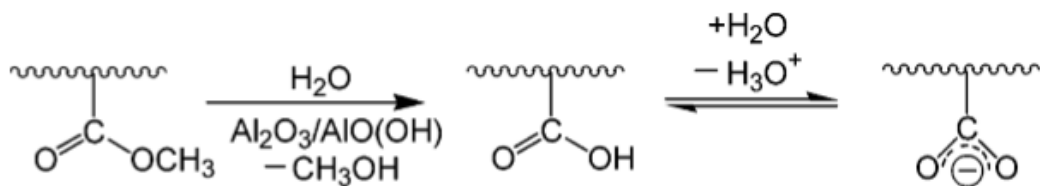


Abb. 3-1: Mechanismus der kovalenten Anbindung von PMMA auf Al_2O_3 [15]

Es zeigt sich also, dass eine chemische Anbindung von Polymeren an Metallatome nicht auszuschließen ist. Jedoch bedarf es dazu gewissen Voraussetzungen, wie in diesem Fall die Anwesenheit von Wasser.

Theoretische Betrachtungen wurden mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen angestellt. Verschiedene Arbeiten simulierten den Kontakt von Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC) mit einer Nickeloberfläche.

Aufgrund der Größe erfolgten die Berechnungen nicht an Polycarbonatmolekülen, sondern an repräsentativen kleineren Molekülen, wie sie in der Struktur des BPA-PC zu finden sind: Carbonsäure, Propan, Benzol und Phenol, die die Kettenenden repräsentieren. Setzt man eine ideale $\text{Ni}\{111\}$ -Oberfläche voraus, zeigt sich, dass Carbonsäure und Propan nicht mit der Oberfläche wechselwirken. Benzol weist eine hohe Adsorptionsenergie auf, ist aber innerhalb der Kette sterisch gehindert und kann somit ebenfalls nicht wechselwirken. Die Phenylgruppen, die während der Polymerisation als Endgruppen eingebracht wurden, können adsorbieren. Da nur die Kettenenden adsorbieren, und der Rest der Kette nicht wechselwirkt, entstehen Schleifen, die in die Schmelze hineinragen [16; 17].

Werden in der Simulation Oberflächendefekte bedacht, ändert sich das Verhalten der Makromoleküle. Setzt man eine nicht ideal glatte Oberfläche voraus, in diesem Fall eine Ni{221} Oberfläche, wird der Effekt der sterischen Hinderung beinahe vollständig aufgehoben.

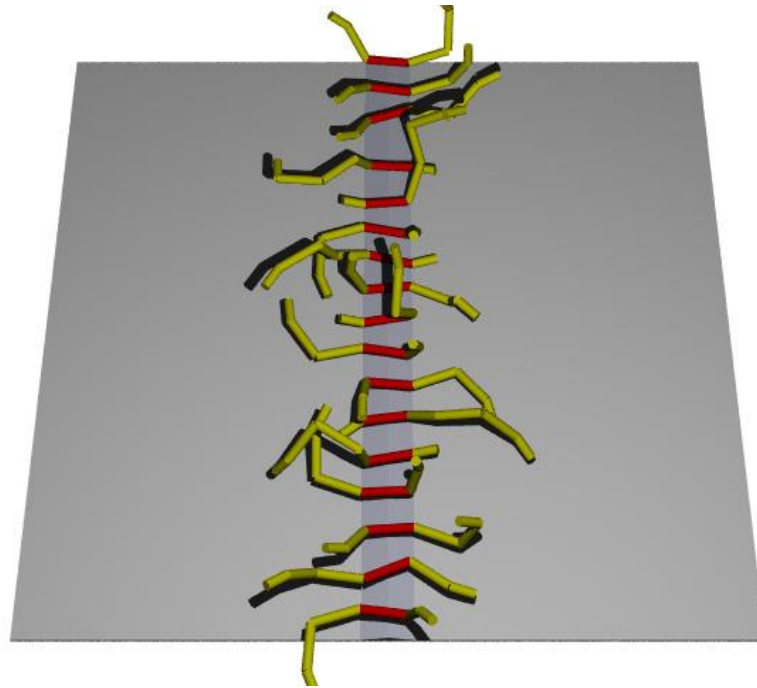


Abb. 3-2: Simulationsergebnis von Delle et. al. Die adsorbierten Kettensegmente an der Stufe in der Nickeloberfläche sind rot gekennzeichnet [18].

Dies hat zur Folge, dass die Moleküle auch mit Segmenten aus einem beliebigen Teil der Kette adsorbieren können. Es stellt sich sogar eine Art Überstruktur (s. Abb. 3-2) ein, indem sich die Makromoleküle im Bereich des adsorbierten Segments senkrecht zur Stufe in der Oberfläche ausrichten [18]. Für reale Oberflächen hätte dies zur Folge, dass die Polymermoleküle quasi an jeder Stelle an die Metalloberfläche adsorbieren können. Dies ist jedoch nicht auf die Rauheit der Oberflächen zu beziehen, da sich diese auf Größenskalen abspielt, die einige Zehnerpotenzen oberhalb der Unebenheiten der Gitterstruktur liegen.

Der Einfluss der Scherströmung wurde von Zhou et al. in [19] untersucht. Ausgehend von den Ergebnissen in [17] wurde erneut eine Ni{111}-Oberfläche vorausgesetzt und Modellsubstanzen definiert. Durch die Ni{111}-Oberfläche ergibt sich, dass nur die Kettenenden adsorbieren können (vgl. [17]). Für eine Scherrate von Null stellt sich in der Grenzfläche ein Gleichgewicht aus einfach und doppelt adsorbierten Polymerketten ein. Darüber liegt eine Schicht aus nicht adsorbierten Molekülen, die keine Relativbewegung bezüglich der Nickeloberfläche ausführt. Sehr geringe Scherraten zeigen keinen signifikanten Einfluss auf dieses System. Eine weitere Erhöhung der Scherrate führt zunächst zu einer Streckung der adsorbierten Moleküle. Erhöht man die Scherrate weiter, desorbieren die Moleküle teilweise, die adsorbierte Schicht wird dünner. Diese Erkenntnis kann die Entstehung

von Stippen erklären. Ein Einfluss der Scherrate auf die Dicke der Schicht bzw. den Schichtaufbau wäre demnach plausibel.

Weitere simulationsgestützte Arbeiten untersuchten den Einfluss des Molekulargewichts auf die Adsorption von BPA-PC [20]. Es zeigte sich, dass kürzere Ketten stärker dazu neigen an der Nickeloberfläche zu adsorbieren. Zum einen wurde dies auf die, durch die Kettenlänge bedingte, größere Beweglichkeit der Kette im Bulk zurückgeführt. Zum anderen steigt bei kürzeren Ketten die Wahrscheinlichkeit, dass das zweite Kettenende adsorbiert, wenn das erste bereits anhaftet. Die Kettenlängen innerhalb dieser Berechnungen liegen mit 5 bzw. 20 Wiederholeinheiten deutlich unterhalb reeller BPA-PC Ketten. Die Tendenz ist jedoch eindeutig und legt einen Einfluss der Kettenlänge auf die Belagbildung nahe.

Blomquist und Salo untersuchten in [21] nach ähnlicher Vorgehensweise die Adsorption von BPA-PC auf einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\{0001\}$ Oberfläche. Die BPA-PC Moleküle organisieren sich hier über die Carbonylgruppe ($-\text{C}=\text{O}$) auf dem Substrat. Des Weiteren lässt sich sagen, dass die Wechselwirkungen hauptsächlich auf van-der-Waals-Kräfte (s. 5.1.1) zurückzuführen sind.

Welcher Teil der Kette mit der Oberfläche wechselwirkt, hängt demnach auch vom Substrat ab. So adsorbieren auf einer Nickeloberfläche die Phenolringe, während sich auf Al_2O_3 die Carbonylgruppe aus dem BPA-PC anlagert. Mit Hilfe von Beschichtungssystemen kann also nicht nur die Benetzbarkeit der Oberflächen möglichst ungünstig eingestellt werden. Vielmehr ist es auch denkbar die Oberfläche gegenüber potenziell adsorbierbaren funktionellen Gruppen aus dem Polymermolekül chemisch inert zu gestalten.

Ein anderer Ansatz dies zu erreichen, wird im Spritzguss verfolgt. Dort werden die Formwände in den Kavitäten plasmabehandelt, um die Entformung der Teile zu erleichtern [22–24]. Jedoch herrschen, im Unterschied zum Extrusionsprozess, durch die kalte Werkzeugwand andere Randbedingungen. Wechselwirkungen in der Grenzfläche zwischen Kunststoff und Metall werden dadurch aus mehreren Gründen erschwert. Die Kettenbeweglichkeit ist durch das plötzliche Abkühlen in der Randschicht deutlich eingeschränkt. Ist zur Wechselwirkung eine gewisse Aktivierungsenergie notwendig, wird diese unter Umständen nicht mehr erreicht. Außerdem werden Diffusionsprozesse der wechselwirkenden Spezies unterdrückt, was ebenfalls die Adhäsion mindern kann.

Es zeigt sich, dass bisher keine umfassenden Erkenntnisse über die Vorgänge in der Grenzschicht Polymer/Metall vorliegen, die Rückschlüsse auf die stattfindenden Wechselwirkungen zulassen. Analytisch ist diese Grenzfläche nur sehr schwer zugänglich, was die in situ-Beobachtung praktisch ausschließt. Darum nähern sich die bisher unternommenen Anstrengungen dem Problem indirekt, indem phänomenologisch einzelne

Polymer/Substrat Kombinationen untersucht und hinsichtlich der beobachteten Effekte eingestuft werden.

Des Weiteren gibt es eine Vielzahl an simulativen Ergebnissen, die die Vorgänge in der Grenzschicht zwar abbilden können, aber den jeweils festgelegten Randbedingungen unterliegen. Es liegt also in der Natur der Sache, dass Simulationen, vor allem in solch komplexen Systemen wie Grenzflächen, immer nur idealisierte Bedingungen abbilden können. Dennoch können sie aufzeigen, welche Vorgänge überhaupt denkbar sind. Darauf aufbauend können die entsprechenden Parameter zur weiteren Untersuchung abgeleitet werden.

Deniau et. al. konnten eine kovalente Anbindung von Poly(2-Methy-2-Propennitril) auf oxidierten Nickeloberflächen nachweisen [25]. Die Metalloberfläche kann außerdem Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur eines Polymers haben. So konnten Keddie et. al. zeigen, dass sich der Glasübergang von dünnen PMMA Schichten auf Gold mit sinkender Schichtdicke verringert [26]. Fryer et. al. konnten neben der Filmdicke zusätzlich einen Zusammenhang zur Grenzflächenspannung herstellen. Geringe Grenzflächenspannung führt zur Erniedrigung von T_g (Glasübergangstemperatur), während hohe Grenzflächenspannung zur Erhöhung führt. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je dünner der Film ist. Dies wird im Fall der hohen Grenzflächenspannung auf die Verringerung der Kettenmobilität, im anderen Fall auf eine Erhöhung der Kettenmobilität im Bereich der Grenzfläche zurückgeführt [27]. Es zeigt sich, dass sich bestimmte Eigenschaften von Polymeren in Grenzflächen verändern können, ohne dass es zu Veränderungen am Molekül kommen muss.

In [28] konnte gezeigt werden, dass dünne Schichten von PC, die in einem PVD-Verfahren auf Gold {111} abgeschieden wurden, keine Veränderung am PC-Molekül zur Folge haben. Auch nachdem die Schichten auf Prozesstemperaturen erhitzt worden sind, ist keinerlei Veränderung am Polymermolekül festzustellen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Endgruppen einer BPA-PC Kette auf ideal glatten Ni{111} Oberflächen adsorbieren. Kommen aber Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche hinzu, adsorbieren auch Segmente aus der Kettenmitte. Da industriell gefertigte Oberflächen nie ideal glatt sind, kann also davon ausgegangen werden, dass die Endgruppen der Kette keinen signifikanten Einfluss auf die Belagbildung haben, sondern zufällig Segmente aus allen Bereichen der Polymerkette adsorbieren können.

Aufgrund ihrer Beweglichkeit sind kürzere Ketten eher dazu in der Lage zu adsorbieren als lange Ketten. Dies kann zum einen als Hinweis angesehen werden, dass die Kettenlänge - respektive die molare Masse - des Polymers einen Einfluss auf die Belagbildung hat. Zum anderen bestehen auch Additive aus deutlich kleineren Molekülen als es die

Polymere sind. Somit liegt auch ein Einfluss von Additiven nahe, zumal diese in der Regel leichter in die Nähe der Stahloberfläche diffundieren können als Polymere.

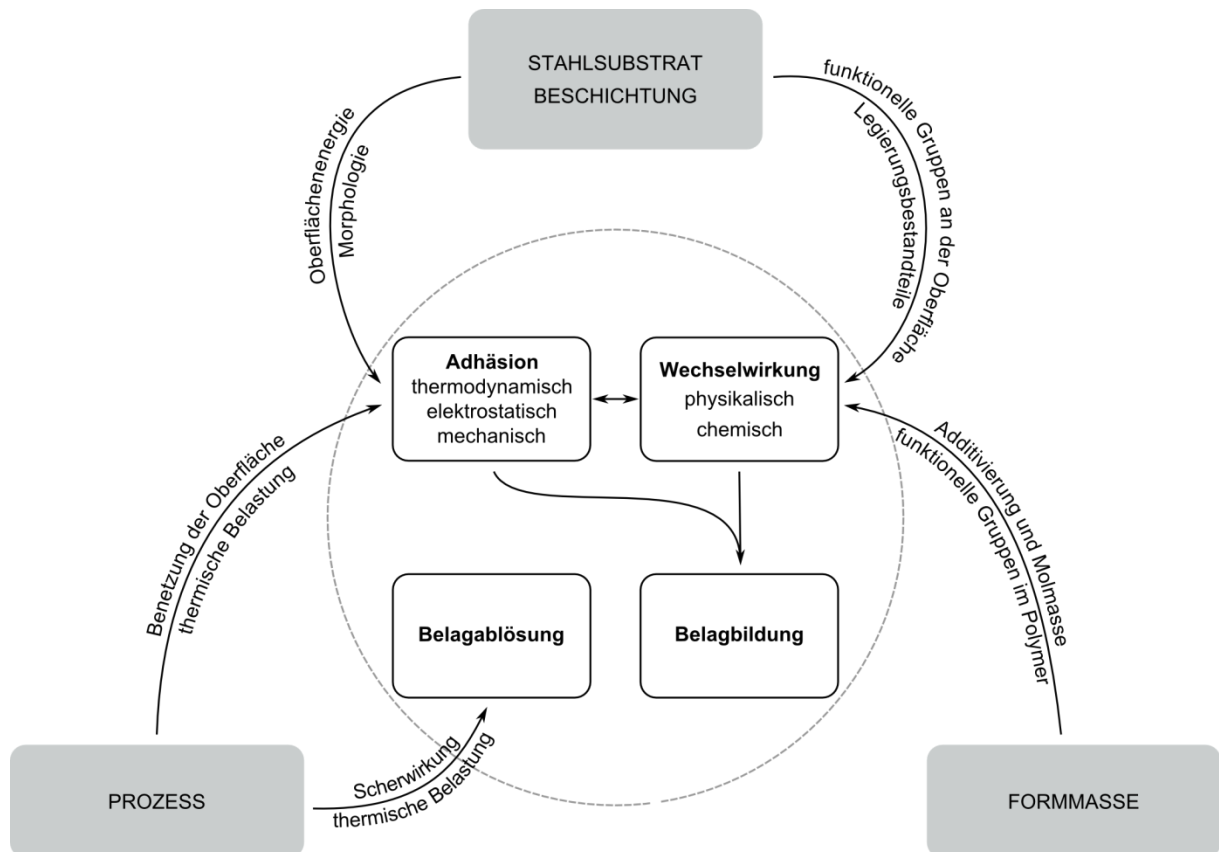


Abb. 3-3: Aus dem Stand der Forschung abgeleitete Zusammenhänge

Die Zusammenhänge, die aus dem Stand der Forschung abgeleitet werden können, sind in Abb. 3-3 dargestellt. Es ist nicht zu erwarten, dass die Ursachen für Belagbildung und Adhäsion auf eine einzelne Randbedingung zurückführen sind. Es zeigt sich zum einen, dass Prozessparameter wie Massetemperatur oder Schergeschwindigkeit zu betrachten sind. Zum anderen sind aber auch Eigenschaften der Formmasse, wie molare Masse oder Additivierung, in die Untersuchungen mit ein zu beziehen. Zusätzlich zu den direkten Einflüssen dieser Randbedingungen können Wechselwirkungen auftreten. So ist zum Beispiel der Einfluss der funktionellen Gruppen in der Formmasse abhängig davon, welche funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Stahlsubstrats zur Verfügung stehen. Außerdem ist nicht klar, ob die thermische Belastung der Schmelze im Prozess dazu führt, dass Adhäsion entsteht oder ob das Polymer soweit abgebaut wird, dass die daraus entstehenden Produkte mit der Schmelze abtransportiert werden. Denkbar ist aber auch, dass Beläge - bedingt durch die langen Verweilzeiten – durch höhere thermische Belastung mit der Zeit abgebaut und damit abgetragen werden.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen werden innerhalb dieser Arbeit die Einflüsse von molarer Masse und Additivierung untersucht. Zusätzlich sollen die Massetemperatur und die

Wechselwirkungsdauer betrachtet werden, da diese bereits aus den Erfahrungen verschiedener Industrieunternehmen als wichtige Faktoren bekannt sind. Die Untersuchung unterschiedlicher Substrate tritt aus verschiedenen Gründen in den Hintergrund. Alle Untersuchungen werden am gleichen Substrat durchgeführt, da dadurch eine möglichst hohe Vergleichbarkeit erreicht wird. Jedoch sollen die Hauptlegierungsbestandteile des verwendeten Stahls näher betrachtet werden, um deren Einfluss getrennt voneinander darstellen zu können.

Es ist notwendig eine Systematik zu entwickeln, mit der verschiedene Einflüsse nacheinander und möglichst unabhängig voneinander untersucht werden können. Anhand von Abb. 3-3 wird diese Systematik in Kapitel 7 beschrieben. Durch die Anwendung der dort beschriebenen Vorgehensweise sollen die Zusammenhänge möglichst klar aufgelöst werden.

4 Vorgehensweise

Aufbauend auf den Stand der Forschung werden die daraus identifizierten Parameter nun hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Adhäsion der Formmassen auf der Stahloberfläche betrachtet. Mit Hilfe phänomenologischer Ansätze wird die Adhäsion charakterisiert und deren Intensität in Abhängigkeit der zuvor definierten Parameter bestimmt. Zur Probenherstellung kommen zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Sie unterliegen verschiedenen Randbedingungen, was in unterschiedlicher Prozessnähe und somit unterschiedlichen Informationstiefen resultiert.

Zunächst wird in einem Presswerkzeug ein definierter Kontakt zwischen Kunststoffschmelzen und Metalloberflächen hergestellt werden. Die Parameter werden bewusst am oberen Ende des vom Hersteller empfohlenen Prozessfensters liegen bzw. diese Grenzen überschreiten, um Adhäsion zu provozieren. Dieser Aufbau unterscheidet sich in einigen Punkten von den Bedingungen, wie sie in einer kunststoffverarbeitenden Maschine vorherrschen. Der wichtigste Unterschied ist die fehlende Relativbewegung zwischen Schmelze und Metall. Das dadurch entstehende Scherfeld hat Einfluss auf die Anlagerung der Moleküle und dadurch auf die Dicke der entstehenden Schicht. Klammert man diese jedoch aus, so kann die Adhäsionsneigung besser untersucht und eingeordnet werden.

Um die Adhäsionsneigung zu messen, wird in einer Scherprüfung die Kraft ermittelt, die notwendig ist, um den erkalteten Kunststoff wieder von der Stahloberfläche zu lösen. Der Vorteil der Scherprüfung liegt darin, dass so ein möglichst definierter Spannungszustand in der Grenzschicht erzeugt werden kann. Würden die Prüfungen so durchgeführt, dass die Spannungen senkrecht zur Grenzfläche des Verbunds wirken, würde eine geringe Verkipfung der Probe bereits zu einem undefinierten Spannungszustand führen. Dies gilt zwar auch für die Scherprüfung, dort ist die Probe jedoch deutlich einfacher auszurichten. Dadurch können die Parameter, die im untersuchten Prozessfenster einen signifikanten Einfluss auf die Haftung haben, identifiziert werden. Parallel werden die Rückstände auf den Stahloberflächen mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht, um eine eventuelle Anreicherung von Additiven oder chemische Veränderungen am Polymer festzustellen.

Im nächsten Schritt kommt eine eigens konstruierte Extruderdüse zum Einsatz. Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse können so in einem prozessnäheren Aufbau weiter untersucht und verifiziert werden. Stahlproben, die in der Wand des Fließkanals liegen, können nach Versuchsende ausgebaut und ebenfalls in der FTIR-Spektroskopie untersucht werden.

Dieses Vorgehen ermöglicht es Aussagen darüber zu treffen, wie stark die verschiedenen Formmassen an der Stahloberfläche anhaften. Zusätzlich liefern diese Methoden

Informationen darüber, welche Bestandteile der Schmelze mit der Stahloberfläche wechselwirken. Unter bestimmten Voraussetzungen lassen sich außerdem Aussagen darüber ableiten, welcher Mechanismus für die Haftung verantwortlich ist.

5 Wissenschaftliche Betrachtung der Grenzfläche

5.1 Wechselwirkung zwischen Atomen und Molekülen

Damit entstehen kann, was makroskopisch als Verbindung von verschiedenen Stoffen oder Materialien wahrgenommen wird, müssen Wechselwirkungen auf atomarer bzw. molekularer Ebene stattfinden. Diese können verschiedenste Ursachen haben [29] und zunächst grob in physikalische und chemische Wechselwirkungen unterteilt werden. Die Übergänge sind dabei fließend und eine exakte Abgrenzung ist daher nicht möglich. Folgende Einteilung hat sich durchgesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 1 Einteilung molekularer Wechselwirkungen und deren ungefähre Bindungsenergie

Wechselwirkungsart	Einordnung	Bindungsenergie in kJ/mol	Reichweite in nm
van-der-Waals	physikalisch	0,08 - 42 [30]	
Dipole	physikalisch	4 - 25 [30]	0,3 - 0,5
Wasserstoffbrücken	physikalisch	8 - 42 [30]	
Ionische Bindung	chemisch	>> 50 [31] - 3850 [32]	
Kovalente Bindung	chemisch	C-C einfach: 140 - 595 [31] C-C doppelt: 420 - 710 [31] C-C dreifach: 810 - 1080 [31]	0,1 - 0,2
Koordinative Bindung	chemisch	zwischen ionischer und kovalenter Bindung	

5.1.1 Physikalische Wechselwirkungen

Physikalische Wechselwirkungen - auch Nebenvalenzkräfte genannt - beruhen auf elektrostatischen Wechselwirkungen und sind verhältnismäßig leicht wieder zu lösen. Die chemische Struktur der Bindungspartner wird hierbei nicht verändert. Einzig die räumliche Anordnung kann durch die auftretenden Kräfte leicht verzerrt werden. Die verschiedenen Arten durch Nebenvalenzkräfte hervorgerufener Wechselwirkungen werden nachfolgend in aufsteigender Bindungsstärke erläutert.

Die schwächste Form der möglichen Wechselwirkungen stellen die sogenannten van-der-Waals-Kräfte dar. Sie treten in allen Molekülen auf und resultieren aus zufällig auftretenden lokalen Ladungsverschiebungen innerhalb der Moleküle, hervorgerufen durch die ständige

Bewegung der Elektronen. Lokal entstandene Pole können in benachbarten Molekülen Ladungsverschiebungen induzieren. Das entstandene Polpaar zieht sich gegenseitig an. Diese Art der Wechselwirkung ist räumlich stark eingeschränkt und nimmt etwa mit der sechsten Potenz des Abstandes ab: $F \propto 1/r^6$ [30].

Als Dipole werden Moleküle - bzw. Molekülregionen - bezeichnet, in denen eine permanente Ladungsverschiebung vorherrscht. Diese wird hervorgerufen durch benachbarte Atome mit stark unterschiedlicher Elektronegativität, z. B. Carbonylgruppen (s. Abb. 5-1). Gegensätzlich geladene Regionen zweier Moleküle ziehen sich an und können sich sogar ausrichten. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen sind deutlich stärker als die zufällig auftretenden van-der-Waals-Kräfte. Dipole können auch mit Metallionen wechselwirken, die in der Regel positiv geladen sind. Abb. 5-1 zeigt beispielhaft, wie sich Carbonylgruppe und ein Eisenion während einer elektrostatischen Wechselwirkung ausrichten.

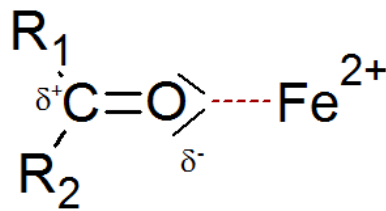


Abb. 5-1: Carbonylgruppe mit Partialladungen verursacht durch Elektronegativitätsunterschiede und deren Wechselwirkung mit einem Eisenion

Dipol-Dipol Wechselwirkungen sind temperaturabhängig, da die mit der Temperatur steigende Molekülbewegung die optimale Ausrichtung der Dipole zueinander stört. Somit sinkt die Bindungsstärke der Dipol-Dipol- Wechselwirkungen mit zunehmender Temperatur [30].

Wasserstoffbrücken (H-Brücken) sind die stärksten physikalischen Wechselwirkungen. Es handelt sich dabei um eine besondere Art der Dipol-Dipol Wechselwirkung, die eine sehr hohe Reichweite aufweist. Die dadurch verursachte Ordnung der Moleküle ist so groß, dass sich dort Dipol an Dipol anlagert und über weite Strecken regelrechte Brücken bilden. Abb. 5-2 zeigt beispielhaft die Bildung von H-Brücken. Im Fall von Essigsäure sind diese so stark, dass die Moleküle selbst im Dampf noch als Dimer vorliegen [30].

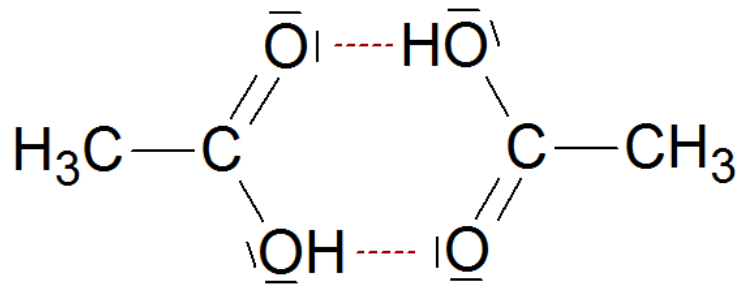


Abb. 5-2: Schematische Darstellung von Wasserstoffbrücken (rot) am Beispiel von Essigsäure

Voraussetzung für die Entstehung von H-Brücken ist ein Wasserstoffatom mit Dipolcharakter, das mit einem freien Elektronenpaar wechselwirken kann [33]. Diese Voraussetzung ist in vielen Polymeren gegeben. Alle Polymere in deren Kette Stickstoff (z.B. PA) oder Sauerstoff (z.B. PC) vorkommen, sind grundsätzlich in der Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden. Einzig sterische Effekte können dies verhindern.

5.1.2 Chemische Wechselwirkungen

Im Gegensatz zu Bindungen, die auf physikalischen Wechselwirkungen beruhen, sind chemische Wechselwirkungen - oder Hauptvalenzkräfte - in der Regel nicht mehr ohne weiteres zu lösen. Die Bindungsenergie solcher Verbindungen liegt in der Regel auch deutlich höher (s. Tabelle 1). Wie bereits erwähnt, sind die Übergänge von physikalischer zu chemischer Wechselwirkung fließend. In Abb. 5-3 werden verschiedene Verbindungen in Abhängigkeit der Koordinationszahl (KZ) und dem Verhältnis der Ionenradien bezüglich ihres Bindungscharakters eingeordnet. Die Koordinationszahl beschreibt, wie viele Gegenionen des Gitters in gleichem Abstand zu einem Zentralion stehen. In der Regel sind Anionen deutlich größer als Kationen, was sich auf deren räumliche Anordnung und somit die KZ auswirkt. Zweite wichtige Größe ist die Polarisierbarkeit, die in erster Näherung durch die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN der beteiligten Atome dargestellt wird. Je kleiner ΔEN , desto größer die Polarisierbarkeit [30; 31; 34].

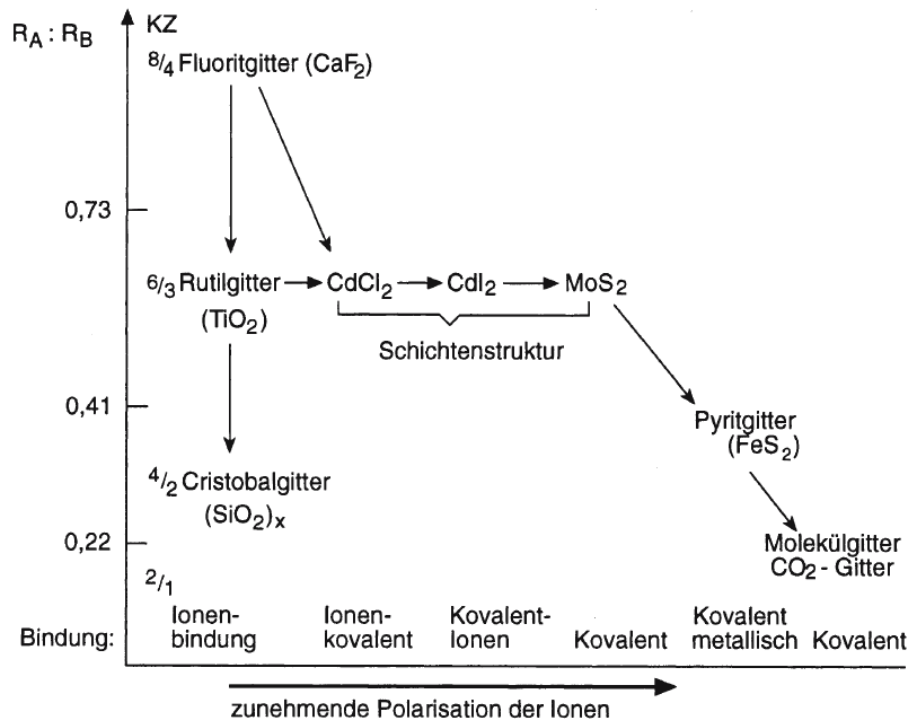


Abb. 5-3: Übergänge von ionischer zu kovalenter Bindung [30]
KZ: Koordinationszahl
 $R_A : R_B$: Verhältnis der Ionenradien

Die ionische Bindung basiert, ähnlich wie die in 5.1.1 besprochenen Wechselwirkungen, auf Ladungsdifferenzen der Bindungspartner. Der wesentliche Unterschied zu den physikalischen Wechselwirkungen ist, dass es sich hierbei nicht um Partialladungen handelt, die durch mehr oder weniger stark ausgeprägte Ladungsverschiebungen innerhalb der Moleküle verursacht wird. Die Anziehung beruht auf Ladungsdifferenzen, hervorgerufen durch fehlende oder überschüssige Elektronen.

Allgemein lässt sich sagen, dass eine Ionenbindung entsteht, wenn Elemente mit stark metallischem Charakter (linker Rand des PSE) und Elemente mit ausgeprägt nichtmetallischem Charakter (rechter Rand des PSE) reagieren. Der denkbar einfachste Fall dies zu veranschaulichen ist Kochsalz - chemisch: Natriumchlorid oder NaCl. Durch den Übergang eines Elektrons von Natrium auf Chlor entstehen ein positiv geladenes Na-Kation und ein negativ geladenes Cl-Anion. Aufgrund der Ladungsdifferenzen wirkt auf diese nach dem Coulomb'schen Gesetz eine Kraft nach:

$$F = \frac{z_K e \cdot z_A e}{r^2} \quad \text{Gl. 1}$$

mit: z_K/z_A Ladungszahl von Kation bzw. Anion

e Elementarladung

r Ionenabstand

Da sich zwischen den Ionen aufgrund ihrer Elektronenhülle auch Abstoßungskräfte entwickeln, können sie sich nicht unbegrenzt annähern. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand, indem An- und Abstoßungskräfte sich gegenseitig aufheben. Daraus entwickelt sich ein regelmäßiges Gitter in dem sich Anionen und Kationen anordnen (s. Abb. 5-4).

Gitter oder auch Ionenkristalle sind typisch für ionische Verbindungen. In ihnen liegen die Bindungspartner also nicht als Moleküle, sondern als Ionen auf spezifischen Gitterplätzen vor. Die Bindungsenergie ionischer Bindungen variiert stark, abhängig von den Ladungen der beteiligten Ionen, deren Größe und der Anordnung im Gitter. Sie kann sehr hohe Werte annehmen (s. Tabelle 1), was sich zum Beispiel in den hohen Schmelzpunkten von Salzen widerspiegelt. Abhängig von der Elektronenanzahl, die abgegeben bzw. aufgenommen werden können und der Anzahl unterschiedlicher beteiligter Atome, können Kristallgitter sehr komplexe dreidimensionale Strukturen annehmen [31; 30].

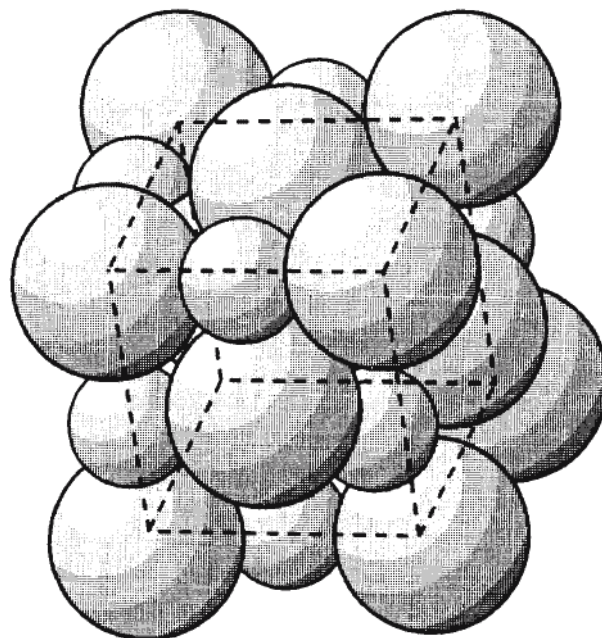


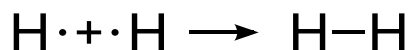
Abb. 5-4: Anordnung von Na^+ (kleine Kugeln) und Cl^- (große Kugeln) im Kristallgitter [30]

Bei kleinem ΔEN zwischen den Bindungspartnern (<2) [30; 34] erfolgt kein Elektronenübergang im Sinne einer ionischen Bindung. Bei der Annäherung der Atomrümpfe bildet sich durch Überlappung von Orbitalen ein bindendes Elektronenpaar, das gleichermaßen zu beiden Bindungspartnern gehört. Bei Bindungen von gleichen Atomen ($\Delta\text{EN}=0$) tritt dieser Fall immer ein. Mit Hilfe der Schreibweise nach Lewis (1916) lässt sich dies besonders anschaulich zeigen. Hierbei werden Valenzelektronen als Punkte,

Elektronenpaare als Doppelpunkte dargestellt. Angewandt auf Wasserstoff ergibt sich folgende Darstellung:



Um das bindende Elektronenpaar noch deutlicher darzustellen hat sich auch folgende Schreibweise durchgesetzt:



Der Vorteil dieser Schreibweise zeigt sich dann, wenn auch nicht bindende, freie Elektronenpaare vorkommen (s. Abb. 5-5). Im Fall des Sauerstoffmoleküls entstehen aus den jeweils sechs Valenzelektronen der Atome insgesamt vier freie Elektronenpaare und zwei bindende Elektronenpaare, die eine Doppelbindung zwischen den Atomrümpfen ausbilden.

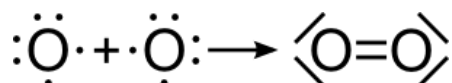


Abb. 5-5: Darstellung des O₂ Moleküls nach Lewis

Auf diese Art und Weise entstehen, je nach Bindungspartnern, Einfach-, Zweifach- oder Dreifachbindungen. Die Elektronen kommen dabei in der Regel aus s- und p-Orbitalen, im Falle der Übergangsmetalle können auch Elektronen aus den d-Orbitalen beteiligt sein.

Innerhalb kovalent gebundener Moleküle kann es aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz und der geometrischen Anordnung der Atome zu Ladungsverschiebungen kommen (s. Abb. 5-6). Die Ladungen sind in diesen Fällen nicht gleichmäßig über das Molekül verteilt, sondern bilden partielle Konzentrationen.

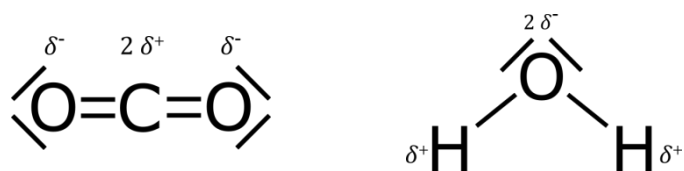


Abb. 5-6: Partielle Ladungen in CO₂ und H₂O

In beiden Fällen zieht der Sauerstoff die Elektronen stärker an, als dessen jeweiliger Bindungspartner. Im CO₂-Molekül heben sich diese Kräfte symmetriebedingt gegenseitig auf, was dazu führt, dass das CO₂ nach außen kein polares Molekül ist. Durch die Anordnung der Wasserstoffatome heben sich die Anziehungskräfte des Sauerstoffs im Wassermolekül nicht gegenseitig auf, was zur Verschiebung der Elektronen führt und das Wassermolekül zu einem Dipol macht (vgl. Kapitel 5.1.1) [31].

Koordinative Bindungen finden sich in sogenannten Komplexverbindungen wieder. Dabei ordnen sich Liganden um ein Zentralteilchen an, das in einer solchen Struktur mehr Bindungen

eingehen kann, als es sein Platz im PSE vermuten lässt. Das Zentralteilchen ist häufig ein Metall bzw. Metallion während es sich bei Liganden um Ionen oder Moleküle mit freien Elektronenpaaren handelt. Je nachdem, wie viele potenzielle Andockstellen der Ligand besitzt, wird er als einzähnig, zweizähnig, usw. bezeichnet. Mehrzählige Liganden werden auch Chelatliganden genannt, da sie das Zentralteilchen ähnlich einer Krepsschere umschließen können. Ein Zentralteilchen kann demnach mit mehreren freien Elektronenpaaren koordinative Bindungen eingehen [30]. Dabei gibt die Koordinationszahl des Komplexes an, wie viele Elektronenpaare an das Zentralteilchen koordinieren. Die Koordinationszahlen von Komplexen liegen häufig zwischen 2 und 6. Bei großen Zentralteilchen können auch Koordinationszahlen bis 10 auftreten [35]. Hierbei handelt es sich um einen Spezialfall der kovalenten Bindung. Während dort beide Bindungspartner ein Elektron zur Bildung des bindenden Elektronenpaars zur Verfügung stellen, kommen bei der koordinativen Bindung beide Elektronen von einem Bindungspartner - dem Liganden [31]. Diese Art der Wechselwirkung kann auch in Polymermolekülen stattfinden, wobei auch dort mehrzählige Komplexe möglich sind. Somit ist auch eine Vernetzung von Polymermolekülen über ein Metallion denkbar [36].

Um etwas über die Stabilität der Komplexe, und damit über die Wahrscheinlichkeit ihrer Entstehung, sagen zu können, kann das HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases) nach Pearson [37] herangezogen werden. Es beruht auf der Einteilung in Säuren und Basen nach Lewis. Das Zentralteilchen ist die elektrophile Lewis Säure, wohingegen der Ligand durch die zur Verfügung stehenden freien Elektronenpaare als Elektronendonator - Lewis-Base - agiert. Es wird dabei nicht in starke oder schwache Säure/Base eingeteilt, sondern in hart und weich (s. Tabelle 2).

Tabelle 2 Beispiele für Harte und Weiche Lewis Säuren nach Pearson [37; 38]

	Hart	Mittel	Weich
Säure	$H^+, Li^+, Co^{3+}, Fe^{3+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$	Cu^+, Hg^{2+}, Cd^{2+} Metallatome
Base	O, F	Cl, N	C, S, I

Die Härte einer Lewis-Säure bzw. -Base lässt sich durch ihre Polarisierbarkeit erkennen. Je schwieriger es ist, das Atom oder Molekül zu polarisieren, desto härter ist die Säure bzw. Base. Allgemein sind harte Säuren kleine Kationen mit hoher positiver Ladung und möglichst wenig freien Valenzelektronen. Für die Härte der Base ist das elektronenspendende Atom ausschlaggebend. Eine harte Base besitzt eine hohe Elektronegativität, einen kleinen Ionenradius und eine niedrige Oxidationsstufe. Nach Pearson sind jene Komplexe besonders

stabil, die zwischen harten Säuren und harten Basen bzw. weichen Säuren und weichen Basen gebildet werden [38].

Komplexe lassen sich mit der Ligandenfeldtheorie erklären. Übergangsmetalle (z. B. Eisen, Chrom, Mangan, u.a.) sind nach IUPAC Metalle, die eine unvollständig besetzte d-Schale besitzen oder solche Ionen ausbilden können. Jede d-Schale besteht aus fünf energetisch gleichwertigen Orbitalen. Nähert sich ein Ligand an das Metallion an, werden die Orbitale räumlich verzerrt. Dadurch werden sie aus dem Gleichgewicht gezwungen, wodurch sich drei Orbitale niedrigerer und zwei höherer Energie bilden, zwischen denen ebenfalls Elektronenübergänge stattfinden können. Der zusätzliche mögliche Übergang zwischen den neu entstandenen Orbitalen resultiert häufig in einer Farbänderung, da für den Übergang Licht einer bestimmten Wellenlänge als Anregung dient [40; 35].

5.2 Oberflächen

Um die Grenzflächen richtig beschreiben zu können, muss zunächst bekannt sein, wie sich die Oberflächen der einzelnen Komponenten verhalten. Dazu gehört auch, wie sich Moleküle bzw. Atome dort anordnen und sie dadurch in ein thermodynamisches Gleichgewicht versetzen. Innerhalb jeder Materie wechselwirken die Atome oder Moleküle miteinander, befinden sich aber in einem thermodynamischen Gleichgewicht (vgl. Abb. 5-7).

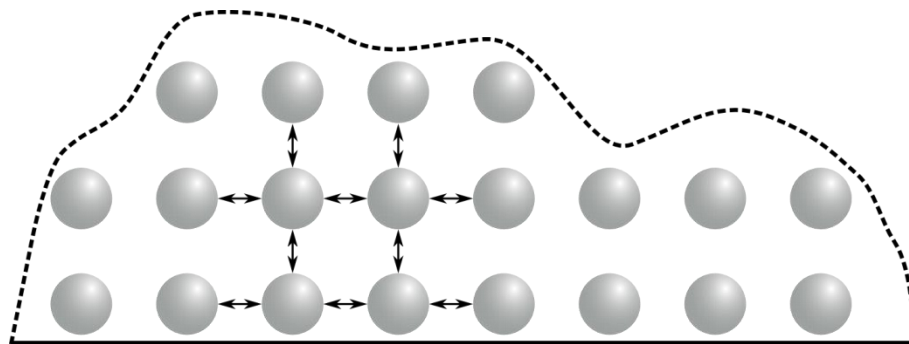


Abb. 5-7: Skizzierte Wechselwirkungen innerhalb von Materie und an deren Oberfläche

An der Oberfläche fehlt es zu einer Seite hin an wechselwirkenden Partnern. Um dies auszugleichen können sich Moleküle in bestimmter Art und Weise ausrichten oder mit Molekülen aus der direkten Umgebung wechselwirken. Die Art dieser Wechselwirkung kann, wie auch im Inneren der Materie, nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. In einigen Fällen wird zum Beispiel Wasser aus der Atmosphäre angelagert, in anderen reagieren Bestandteile der Oberfläche mit Gasen, zum Beispiel Sauerstoff und sättigen so Radikale ab, die sich an der Oberfläche befinden. Diese Prozesse laufen so lange ab, bis sich auch die Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

5.2.1 Metalle

Idealisiert bestehen Metalle aus einem Gitter, auf dem sich die Legierungsbestandteile so anordnen, dass sie sich im energetisch günstigsten Zustand befinden. Je nach Legierung können sich dabei verschiedene Phasen ausbilden. Dies ist außerdem von der Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung des entsprechenden Bauteils oder Halbzeugs abhängig und kann zusätzlich durch thermische Nachbehandlung verändert werden. In der Regel handelt es sich dabei nicht um Einkristalle, sondern das Kristallwachstum beginnt zufällig an verschiedenen Stellen. Dadurch bilden sich mehrere Kristalle, sogenannte Körner, die weiterwachsen, bis sie auf die Ränder anderer Körnern treffen (s. Abb. 5-8) [41; 42].

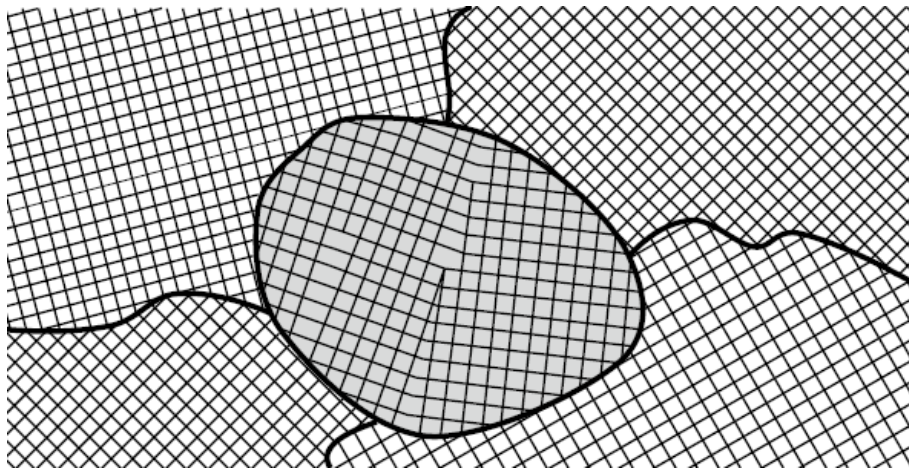


Abb. 5-8: Zusammengewachsene Körner mit Korngrenzen. Im mittleren Korn sind Gitterfehler wie Versetzungen und Fehlstellen zu erkennen [42].

Die Größe und Ausrichtung dieser Körner bestimmt die Eigenschaften des Werkstoffs maßgeblich.

Die Atome liegen als sogenannte Atomrümpfe vor. Je nach Element haben die Atome dazu eine bestimmte Anzahl Valenzelektronen abgegeben und liegen als positiv geladen Ionen auf ihren Gitterplätzen. Die abgegebenen Elektronen bilden das Elektronengas, das die Atomrümpfe umgibt und deren elektrostatische Abstoßung ausgleicht. Dabei sind die Elektronen frei beweglich, woraus sich zum Beispiel die ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit von Metallen ergibt [42].

Durch die Wechselwirkung von Atomrümpfen und Elektronengas bildet sich im Metall ein Gleichgewichtszustand aus. Je näher man der Oberfläche kommt, desto stärker wird dieses Gleichgewicht gestört. Befindet sich die Oberfläche im Vakuum können die Atomrümpfe als ungesättigte Bindungen angesehen werden, die eine sehr hohe Reaktivität aufweisen. Jedoch verändert sich dann die Gitterstruktur in der Art, dass sich die Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Reale Metalloberflächen sind mit einer

Passivschicht bedeckt. Womit die Metalloberfläche gesättigt wird, hängt davon ab, welche Elemente bzw. Verbindungen der Oberfläche zur Verfügung stehen (s. Abb. 5-9).

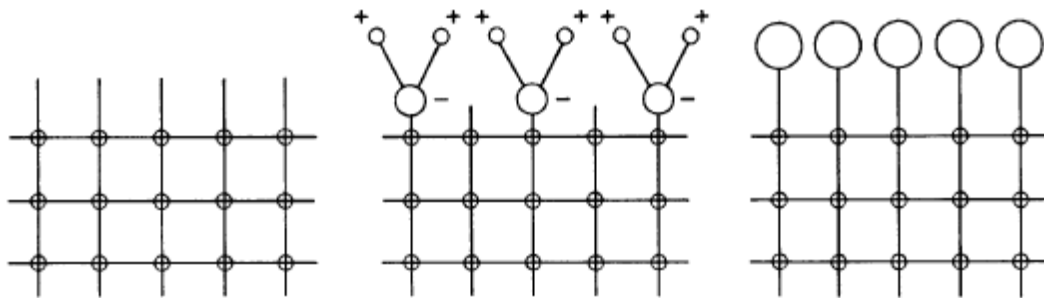


Abb. 5-9: Metalloberfläche

Links: im Vakuum

Mitte: abgesättigt mit Wasser

Rechts: abgesättigt mit Sauerstoff [41]

Die Atome der Legierungsbestandteile bilden beim Abkühlen aus der Schmelze die Gitterstruktur aus (s. Abb. 5-10). Eisenionen, die in Stahllegierungen zahlenmäßig am häufigsten zu finden sind, können im Gitter durch die Ionen der anderen Legierungsbestandteile ersetzt werden. Diese sogenannte Substitution findet besonders häufig statt, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind. Wichtig ist, dass die Ionendurchmesser der Substitutionselemente im Bereich $\pm 15\%$ des Ionendurchmessers von Eisen liegen. Des Weiteren müssen beide beteiligten Ionen den gleichen Gittertyp ausbilden. Außerdem müssen Reaktionen zu sogenannten intermediären Phasen ausgeschlossen werden, was aber zwischen Metallen in der Regel der Fall ist. Beispiele für solche Strukturen sind Eisen-Nickel- und Eisen-Chrom-Legierungen. Anders bei nichtmetallischen Legierungsbestandteilen wie zum Beispiel Kohlenstoff. Unterhalb der Löslichkeitsgrenze im Gitter lagern sich diese auf sogenannten Zwischengitterplätzen ein. Sie liegen also zwischen den Eisenionen, eingeschlossen in dessen Gitterstruktur. Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, so bildet sich eine intermediäre Phase. Beispiele für intermediäre Phasen sind Eisencarbid und Chromcarbid [42; 43].

Es ist bekannt, dass Metallionen aus der Oberfläche in deren Umgebung diffundieren können. Kellogg et. al. zeigen dies für Pt{001} Oberflächen, wo sogar Austauschmechanismen in und aus der Oberfläche beobachtet wurden [44].

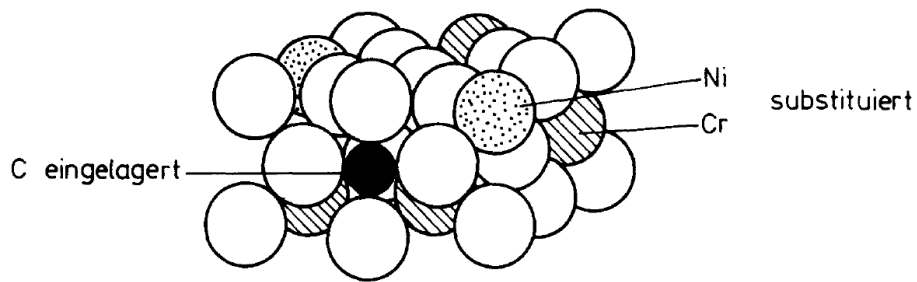


Abb. 5-10: Einbau von Kohlenstoff, Eisen und Nickel im X5 Cr Ni 18 10 [43]

Des Weiteren ist bekannt, dass eine solche Diffusion auch stattfinden kann, wenn die Metalloberfläche von einem Dielektrikum bedeckt ist. Die Diffusion kann dann zwei Triebkräfte haben. Erstens der Konzentrationsgradient an der Metalloberfläche und zweitens ein externes elektrisches Feld [45]. Eine Kunststoffschmelze kann in der Regel als Dielektrikum angesehen werden.

5.2.2 Kunststoffe

Kunststoffe sind organische Verbindungen hoher Molmasse, die aus einem oder mehreren, sich immer wiederholenden Bausteinen, sogenannten Monomereinheiten, bestehen. Je nach Aufbau der Polymerkette bilden sie mehr oder weniger geordnete Strukturen, die Ihre Eigenschaften bestimmen. Grundsätzlich lassen sich Kunststoffe in drei unterschiedliche Gruppen einteilen; Duroplaste, Elastomere und Thermoplaste. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Belagbildung bei der Verarbeitung von Thermoplasten behandelt.

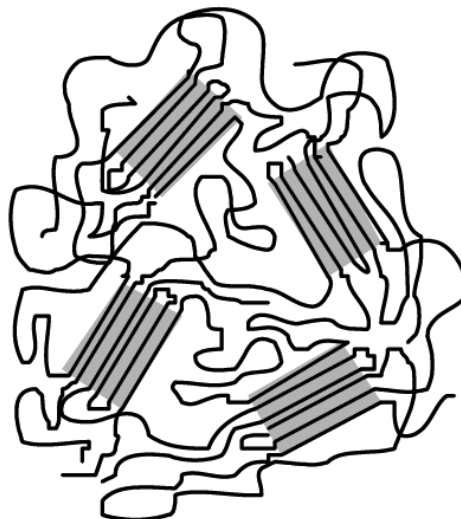


Abb. 5-11: Schematische Struktur kristalliner (grau hinterlegt) und amorpher Bereiche [46]

Die wichtigste Eigenschaft, die einen Thermoplast ausmacht, ist, dass er sich durch Temperaturerhöhung in den schmelzefflüssigen Zustand überführen lässt. Thermoplaste

werden in amorphe und teilkristalline Polymere unterteilt. In amorphen Polymeren liegen die Moleküle in jedem Aggregatzustand ungeordnet und regellos vor. Teilkristalline Polymere besitzen neben den amorphen Bereichen kristalline Regionen hoher Ordnung (s. Abb. 5-11). Das Verhältnis amorpher zu kristallinen Bereichen wird neben der chemischen Struktur des Polymers zusätzlich von Abkühlgeschwindigkeit und Verarbeitungsparametern beeinflusst [46].

5.3 Oberflächenenergie, -spannung, -arbeit

Die Oberflächenenergie ist definiert als Energie, die notwendig ist, um Atome oder Moleküle aus einem Material zu entfernen und dadurch dessen Oberfläche zu vergrößern. Die Wechselwirkungen zwischen Molekülen innerhalb jeglicher Materie wirken richtungsunabhängig. Wie bereits in Abb. 5-7 skizziert, wechselwirken Moleküle, die sich in gewissem Abstand zur Oberfläche befinden, in alle Richtungen. Die daraus resultierenden Kräfte heben sich gegenseitig auf. Molekülen an der Oberfläche fehlen in einer Richtung die entsprechenden Wechselwirkungspartner, woraus sich eine resultierende Kraft in Richtung des Werkstoffinneren ergibt. Um ein Molekül aus der Oberfläche zu entfernen, ist entsprechender Energieaufwand (E) notwendig. Bezogen auf den Querschnitt des Moleküls (A) ergibt sich daraus die Oberflächenenergie γ (s. Gl. 2) [47].

$$\gamma = \frac{E}{A} \quad \text{Gl. 2}$$

Bei Flüssigkeiten entspricht die Oberflächenenergie der Oberflächenspannung. Aber auch für Feststoffe oder Gase lässt sich γ indirekt messen und ist hinsichtlich Benetzung und Adhäsion eine wichtige Kenngröße (s. Kapitel 5.4).

Alle in Kapitel 5.1 beschriebenen Wechselwirkungen haben eine Reichweite $< 0,5 \text{ nm}$. Voraussetzung, damit Adhäsion entstehen kann, ist, dass sich die Adhärennten nahe genug kommen. Abb. 5-12 zeigt dies beispielhaft. Ist die Oberflächenenergie des Substrates größer als die des Flüssigkeitstropfens, so breitet sich dieser auf der Oberfläche aus - er spreitet. Ist die Oberflächenenergie des Substrats kleiner als die der Flüssigkeit, überwiegt die nach innen gerichtete Kraft der Flüssigkeit und die Benetzung der Oberfläche ist deutlich geringer.

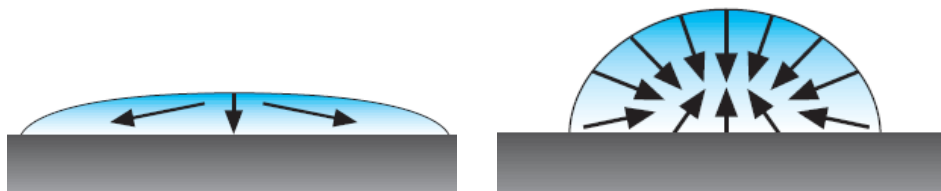


Abb. 5-12: links: überwiegend adhäsives Verhalten; rechts: überwiegend kohäsives Verhalten [48]

Diese Effekte gelten auch für andere Paarungen, wie zum Beispiel Kontakt von flüssig-flüssig oder fest-gasförmig. Geringe Benetzung resultiert in kleinerer Kontaktfläche und weniger intensivem Kontakt. Beides führt zu geringer bis keiner Adhäsion (vgl. 5.4).

Abb. 5-13 zeigt die Zusammenhänge bei Kontakt zweier Oberflächen detaillierter. Die Oberflächenspannung wirkt immer parallel zur Oberfläche. Im Falle eines Tropfens also tangential zum betrachteten Punkt. Dadurch stellen sich bei Kontakt die in Abb. 5-13 dargestellten Verhältnisse ein.

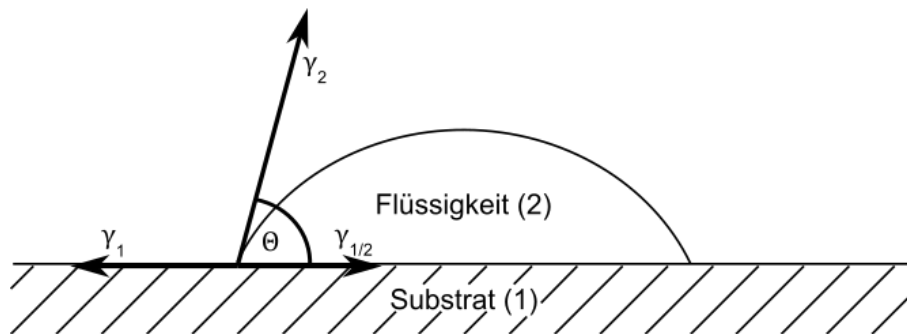


Abb. 5-13: Grenzflächenspannungen bei der Benetzung von Oberflächen

- mit: γ_1 Oberflächenspannung der Grenzfläche Substrat/Atmosphäre
 γ_2 Oberflächenspannung der Grenzfläche Flüssigkeit/Atmosphäre
 $\gamma_{1/2}$ Oberflächenspannung der Grenzfläche Substrat/Flüssigkeit
 θ Kontaktwinkel

Sind zwei dieser Spannungen bekannt, kann nach Young [49] (Gl. 3) die dritte berechnet werden. Dazu muss zunächst der Kontaktwinkel θ bestimmt werden.

$$\gamma_1 = \gamma_{1/2} + \gamma_2 \cdot \cos \theta \quad \text{Gl. 3}$$

Die Oberflächenenergien von Kunststoffen bewegen sich im Fall der Feststoffe zwischen 18 mN/m und 50 mN/m. Unpolare Polymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Silicon (Si) liegen mit 18 mN/m bzw. 24 mN/m im unteren Teil dieser Skala. Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethylen (PE) erreichen ca. 36 mN/m während Polycarbonat und Polyamid bei 46 mN/m bzw. 43 mN/m relativ hohe Oberflächenenergien aufweisen [48; 50]. Durch die Zugabe von Additiven kann die Oberflächenenergie von Formmassen verändert werden. Um eine relevante Veränderung zu verursachen, sind jedoch Zugaben im Bereich $\gg 10\%$ notwendig [51]. Ausnahmen bilden hier Additive, die sich durch Migration an der Bauteiloberfläche konzentrieren.

Die Oberflächenenergie der Schmelzen liegt deutlich unterhalb der Richtwerte für die entsprechenden Feststoffe. Zusätzlich zeigt sich eine Abhängigkeit von der Temperatur. Je höher die Temperatur, desto geringer die Oberflächenenergie. So besitzt zum Beispiel eine PMMA-Schmelze bei 200 °C eine Oberflächenspannung von ca. 25 mN/m, was deutlich unter dem Wert für den Feststoff von 36 mN/m liegt. Auch für Polyethylenschmelzen sinkt die Oberflächenenergie verglichen zum Feststoff von 36 mN/m auf ca. 22 mN/m bei 200 °C [52–54].

Metalle dagegen weisen Oberflächenspannungen auf, die im Vergleich zu Polymeren um zwei Größenordnungen höher liegen. Die Oberflächenenergie von Eisen bzw. Chrom liegen zum Beispiel bei 2550 mN/m bzw. 2400 mN/m, Aluminium bei ca. 1100 mN/m [48; 55].

Aufgrund der großen Unterschiede kann gefolgert werden, dass Polymerschmelzen jedes Metall gut benetzen können. Somit ist in den Verarbeitungsmaschinen der Kontakt mit der Stahloberfläche in jedem Moment gewährleistet. Als zusätzliche Komponente, die den Kontakt intensiviert, ist der Schmelzedruck anzusehen, der das Polymer hydrostatisch an die Oberflächen presst. Dieser ist in der Regel an jedem Punkt des Fließkanals verschieden. Je nach Konfiguration können in der Extrusion Maximaldrücke bis 500 bar entstehen. Der Schmelzedruck nimmt dann in Fließrichtung ab und fällt, bis auf Atmosphärendruck beim Verlassen der Düse. In Spritzgießprozessen liegen die Maximaldrücke im Bereich der Düse deutlich höher. Maximale Einspritzdrücke von 1000 bis 1500 bar sind dort keine Seltenheit. Maschinenseitig können Drücke bis 2500 bar problemlos realisiert werden [56; 57].

5.4 Adhäsion

Als Adhäsion wird allgemein die Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Materialien bezeichnet. Sie ist die Ursache für deren Haftung aneinander. Die Verbundfestigkeit wird häufig mit G bezeichnet und ist, allgemein anerkannt, folgendermaßen definiert:

$$G = K \cdot \text{mechanische Verankerungskomponente} \cdot \text{Wechselwirkungskomponente} \quad \text{Gl. 4}$$

Gl. 4 zeigt, dass sich die Verbundfestigkeit aus verschiedenen Effekten zusammengesetzt ist [59; 60].

Fünf Ansätze zur Erklärung von Adhäsion haben sich über die Jahre besonders etabliert und werden in diesem Zusammenhang häufig genannt. Ein gewisser Anteil der Verbundfestigkeit wird nach Gl. 4 der mechanischen Verankerung der Verbundpartner zugeschrieben. Dieser ist schematisch in Abb. 5-14 dargestellt.



Abb. 5-14: Schematische Darstellung mechanischer Adhäsion [59]

Jedoch lässt sich Adhäsion im Allgemeinen nicht alleine mit Hilfe von mechanischen Verankerungen erklärt werden kann. Vielmehr wird heute angenommen, dass die Erhöhung der Verbundfestigkeit durch diesen Mechanismus nicht hauptsächlich durch die mechanische Verankerung, sondern vielmehr durch die Vergrößerung der Kontaktfläche des Verbunds verursacht wird [59].

Die in Gl. 4 genannte Wechselwirkungskomponente beschreibt den Anteil der Verbundfestigkeit, der durch Wechselwirkungen zwischen Molekülen der Verbundpartner zu Stande kommt. Eine mögliche Form dieser intermolekularen Wechselwirkungen im Verbund wird durch Dipole oder Wasserstoffbrücken verursacht (s. Kapitel 5.1.1). Die elektrostatische Wechselwirkung dieser Spezies erstreckt sich über die Grenzfläche der Fügepartner und führt dadurch zur Adhäsion. Eine Einordnung nach Pearson [37] in harte und weiche Lewis Basen und Säuren (s. Kapitel 5.1.2) kann helfen, die Neigung der jeweiligen Partner zur Adhäsion über Dipole und Wasserstoffbrücken einzuordnen [50].

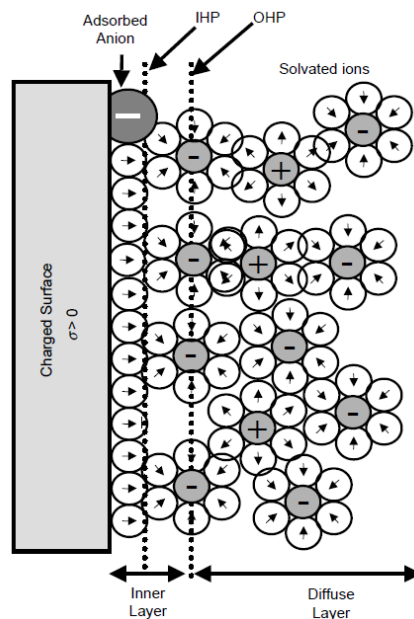


Abb. 5-15: schematische Darstellung der Entstehung der EDS [61]

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Adhäsion basiert ebenfalls auf elektrostatischen Wechselwirkungen. Hier geht man davon aus, dass es in der Grenzschicht zu

Ladungsverschiebungen kommt, wodurch sich eine elektrische Doppelschicht (EDS) ausbildet. So kann in Metalloberflächen durch Wechselwirkung mit positiven Ladungsträgern im Verbundpartner ein Überschuss an negativer Ladung entstehen. (s. Abb. 5-15) Die Kräfte, die dann über die Grenzfläche zwischen den unterschiedlich geladenen Bereichen wirken, führen zur Adhäsion [61].

Ein weiterer Ansatz beruft sich auf die Oberflächenenergie (s. Kapitel 5.3) zur Beschreibung der Effekte, die zur Adhäsion zweier Oberflächen aneinander führen. Wie bereits erwähnt, existiert ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie und dem Kontaktwinkel, der sich einstellt, wenn diese Oberfläche mit einer Flüssigkeit benetzt wird. Grundlage dieses Ansatzes ist, dass die Benetzung der Oberfläche immer einhergeht mit Adhäsion (vgl. Abb. 5-12). So existiert ein Zusammenhang der Haftfestigkeit mit der Oberflächenenergie der beiden Fügepartner in einem Verbund. Die Verbundfestigkeit steigt, wenn sich die polaren Anteile der Oberflächenspannungen in einem ähnlichen Bereich befinden [64; 65].

Des Weiteren wird die Diffusion der beiden Verbundpartner ineinander als Grund für Adhäsion herangezogen. Zum Beispiel ist dies die Ursache für Adhäsion beim Verschweißen von Polymeren, wo die Verbundpartner in der Grenzfläche plastifiziert und anschließend gefügt werden. Daraus ergibt sich die Verbundfestigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zeit [59].

Adhäsion ist ein sehr komplexes Feld. Die fünf dargestellten Adhäsionsmechanismen zeigen deutlich, dass jeder Ansatz ganz bestimmten Randbedingungen unterliegt. In den allermeisten Fällen ist die Adhäsion nicht auf einen einzelnen Effekt zurückzuführen, sondern auf eine Kombination verschiedener Vorgänge in der Grenzfläche. Die Vorgänge in der Grenzfläche sind vor allem abhängig vom chemischen Aufbau der Fügepartner.

6 Verwendete Werkstoffe

6.1 Stahlsubstrat

In kunststoffverarbeitenden Maschinen kommen verschiedenste Legierungen zum Einsatz. Extruderschnecken werden zum Beispiel aus Nitrierstählen, hochlegierten Chromstählen, gehärteten Werkzeugstählen oder pulvermetallurgischen Legierungen hergestellt [66; 67]. Im Zylinderbau kommen häufig Nitrierstahl, Bimetall, pulvermetallurgischer Stahl oder HIP-Werkstoffe zum Einsatz [68; 69]. Für Spritzgießformen finden in der Regel Kaltarbeitsstähle Verwendung [70]. Im Bedarfsfall können alle Maschinenteile - wenn es das Grundmaterial zulässt - zusätzlich beschichtet werden. Gängig sind TiN-, CrN-, Hartchrom- [71] oder DLC-Schichten [72].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Legierung 1.2379 in der weichgeglühten Variante verwendet. Es handelt sich um einen Kaltarbeitsstahl, der sehr häufig für Spritzgießwerkzeuge eingesetzt wird. Neben guter Bearbeitbarkeit weist dieser Stahl eine, für rostfreie Stähle typische Kombination von Legierungsbestandteilen auf (s. Tabelle 3).

Tabelle 3 Zusammensetzung von 1.2379

C	Cr	Mo	V
1,55 %	12 %	0,8 %	0,9%

Kohlenstoff als Legierungsbestandteil bindet das Chrom in Form von Chromcarbid. Abhängig vom Kohlenstoffgehalt liegt ab einem Chromgehalt von etwa 12 % ein Teil des Chroms frei vor. Dies zeigt sich unter anderem dadurch, dass das freie Chrom an der Stahloberfläche mit dem Luftsauerstoff reagiert und dadurch eine korrosionsfeste Schutzschicht entsteht. Der hohe Chromgehalt dieser Legierung stellt sicher, dass freies Chrom vorhanden ist [73; 74]. Ob Chrom frei oder als Carbid vorliegt, ist bezüglich der möglichen Wechselwirkungen von großer Bedeutung. Freies Chrom neigt zur Wechselwirkung und bildet an der Werkstoffoberfläche Chromoxide aus, während Chromcarbide weitgehend passiviert sind [75].

6.2 Formmassen

Formmassen sind Mischungen von Polymeren mit Additiven sowie teilweise Füll- und/oder Verstärkungsstoffen. In Doppelschneckenextrudern werden diese in das fertige Polymer eingearbeitet. Somit werden alle eingesetzten Formmassen, vor ihrer eigentlichen

Verarbeitung, wenigstens einmal schmelzflüssig verarbeitet und sind dabei auch zwangsläufig mit Stahloberflächen in Berührung gekommen. Eine Verfälschung der hier ermittelten Ergebnisse ist jedoch nicht zu erwarten, da sich Wechselwirkungen, wenn sie denn stattfinden, in der Grenzschicht Schmelze-Stahl abspielen und wechselwirkende Moleküle an der Stahloberfläche anhaften. Eine globale Verunreinigung der Schmelze ist nicht zu erwarten, da die Formmassen einer Qualitätskontrolle durchlaufen und somit starke Verunreinigungen bereits bei deren Herstellung bemerkt werden würden. Um sicher zu gehen wird im Rahmen dieser Arbeit - zumindest bei den Untersuchungen mit bewegter Schmelze - ein Schmelzefilter verwendet, der eventuell doch vorhandene Verunreinigungen aus der Schmelze entfernen soll.

Im Stand der Forschung (Kapitel 3) werden bereits einige Polymere genannt, die in realen Prozessen zur Belagbildung neigen. In dieser Arbeit werden Polycarbonat und Polyamid untersucht. Beide Polymere kommen in vielen Anwendungen zum Einsatz, wobei Polycarbonat häufig bei optisch anspruchsvollen Bauteilen eingesetzt wird. Polyamid kommt in der Regel bei mechanisch beanspruchten Bauteilen zum Einsatz. Zusätzlich unterscheiden sich die Polymere hinsichtlich Ihrer Morphologie: Polycarbonat ist amorph, während Polyamid teilkristalline Strukturen ausbildet. Die verwendeten Formmassen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

6.2.1 Polycarbonat (PC)

Bei allen eingesetzten PC Formmassen handelt es sich um kommerziell verfügbare Makrolon® Typen der Firma Bayer AG (bzw. Covestro AG) mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Additivierung. Verwendet werden:

- Makrolon® 2407: niedriges Molekulargewicht, UV stabilisiert
- Makrolon® 2408: niedriges Molekulargewicht, nicht additiviert
- Makrolon® 3107: hohes Molekulargewicht, UV stabilisiert
- Makrolon® 3108: hohes Molekulargewicht, nicht additiviert

Vor der Probenherstellung werden die Formmassen gemäß Herstellerangaben getrocknet.

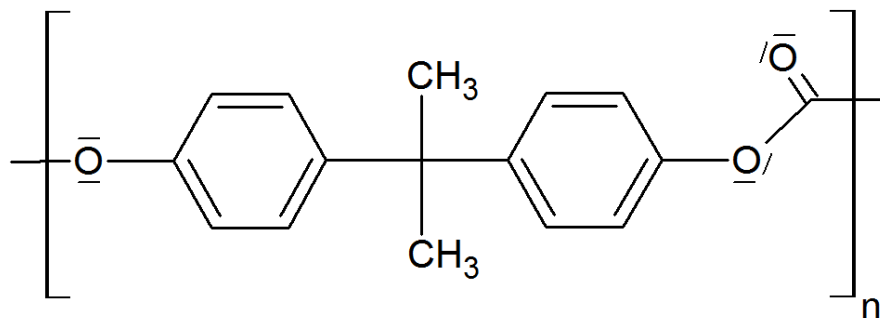


Abb. 6-1: Strukturformel von PC

Abb. 6-1 zeigt die typische Struktur von Polycarbonat, wie sie bei der Polymerisation aus Phosgen und Bisphenol-A entsteht. Das Molekül besteht grundsätzlich aus zwei Regionen, was Polarität und Reaktivität betrifft. Die Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) sind umgeben von zwei Phenylringen, von denen relativ geringe Wechselwirkung mit der Umgebung erwartet wird. Dagegen befindet sich in jeder Monomereinheit die organische Carbonatgruppe ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$), die sowohl durch ihre Polarität als auch die freien Elektronenpaare der Carbonylgruppe ($-\text{C}=\text{O}$) eher zu Wechselwirkungen mit der Umgebung neigt.

Thermisch ist Bisphenol-A-Polycarbonat sehr beständig. Bei Lagerung bzw. Einsatz unterhalb von Glasübergangstemperatur (T_g) sind Eigenschaftsänderungen zunächst nur auf physikalische Umlagerungen zurückzuführen. Ab $130\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt nach einiger Zeit der thermisch-oxidative Abbau, der unter anderem auch für das Vergilben des Werkstoffs verantwortlich ist. Während der Verarbeitung von Polycarbonat sind aufgrund der thermischen Stabilität des Moleküls problemlos Prozesstemperaturen bis $320\text{ }^\circ\text{C}$ umsetzbar. Höhere Temperaturen setzen günstige Strömungsverhältnisse und geringe Schererwärmung voraus. Eine zu hohe Restfeuchte begünstigt den thermischen Abbau. Polycarbonat zeigt gute Beständigkeit gegen schwache Säuren und Öle, mäßige Beständigkeit gegen Alkohole. Beständigkeit gegen Ether, Ester starke Säuren und basische Systeme ist nicht gegeben [76].

6.2.2 Polyamid (PA)

Die Polyamidformmasse stammen aus der Produktfamilie Ultramid® der BASF SE.

- Ultramid® C3U: flammgeschützt
- Ultramid® 9A: nicht additiviert

Die Type 9A ist kommerziell nicht verfügbar und ist als Referenz zu sehen, um den Einfluss der Additivierung einschätzen zu können. Auch diese Formmassen sind vor Verwendung immer gemäß den Herstellerangaben getrocknet worden.

Beispielhaft wird in Abb. 6-2 die Strukturformel der Wiederholungseinheiten von PA6 dargestellt. Bei der untersuchten Formmasse handelt es sich aber um ein Copolymer aus PA 6 und PA 66. Diese unterscheiden sich durch die Anzahl der C-Atome zwischen den Amidgruppen (vgl. Abb. 6-2).

Auch das PA Molekül lässt sich in vermeintlich reaktivere und trägere Regionen einteilen. Unabhängig von der der Anzahl der C-Atome zwischen den Amidgruppen, sind diese aliphatischen Ketten eher als träge bezüglich ihrer Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung einzuschätzen. Die Amidgruppe hingegen ist aufgrund ihrer $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindung, ihrer Polarität sowie den freien Elektronenpaaren an Sauerstoff- und Stickstoffatomen eher geneigt, mit ihrer Umgebung zu wechselwirken.

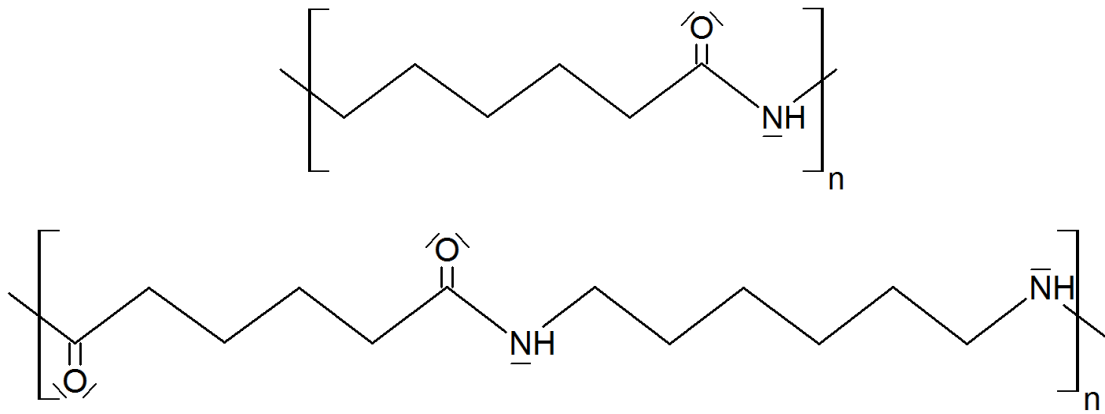


Abb. 6-2: Strukturformel von: oben PA6
unten PA66

Polyamide sind thermisch sehr stabil und können ohne weiteres bei Temperaturen bis 300 °C verarbeitet werden. Bei Anwesenheit von Wasser neigen sie jedoch zur Hydrolyse, wodurch die Ketten an der Amidgruppe angegriffen und gespalten werden. Die Dauergebrauchstemperatur von Polyamid 6 und 66 liegt bei 80 °C. Diese kann aber mit Hilfe von Stabilisatoren auf 100 °C bis 120 °C erhöht werden. Gegenüber organischen Lösemitteln und Laugen sind Polyamide äußerst beständig. Säuren dagegen greifen die Amidgruppe unter hydrolytischer Spaltung an. Die Geschwindigkeit, mit der die Spaltung voranschreitet ist neben dem Polyamidtyp zusätzlich von der Temperatur, dem pH-Wert und dem Kristallisationsgrad abhängig. Polyamide neigen aufgrund ihres hydrophilen Charakters zur Wasseraufnahme, was zum einen zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften führt. Zum anderen wird dadurch, vor allem unter Temperatureinfluss, auch die hydrolytische Spaltung der Polymermoleküle begünstigt [76].

6.3 Grenzfläche Polymer / Metall

Der Begriff der Oberfläche, der in den vorhergehenden Kapiteln verwendet wird, ist eher theoretischer Natur. Jede Art von Materie, egal ob fest, flüssig oder gasförmig, bildet ihre Oberfläche in der Art aus, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht entsteht. Wie aber bereits im Kapitel 5.2.1 dargestellt, ist die Ausbildung dieser Oberfläche auch von der Umgebung abhängig. Es bildet sich, je nach zur Verfügung stehenden Molekülen, an der metallischen Oberflächen eine Passivschicht aus.

Dementsprechend ist es notwendig die Grenzfläche als System zu betrachten und sich nicht allein auf die Oberfläche eines Partners zu beschränken. So ist die Grenzfläche eigentlich ein mindestens dreischichtiges System Polymer/Passivschicht/Metall.

Bei der Beschichtung verschiedener Metalle mit PVC (Polyvinylchlorid) deuten die Untersuchungen von Bischof et. al. [77] auf die Bildung einer elektrischen Doppelschicht hin.

Dadurch können zum Beispiel Eisenionen zur Diffusion in den Kunststoff angetrieben werden. Diese Eisenionen können dann dort mit den Polymermolekülen wechselwirken und dadurch für Adhäsion sorgen. Welcher Art diese Wechselwirkungen sind, ist von der Werkstoffkombination abhängig und beruht auf den Grundlagen, die bereits in Kapitel 5.1 beschrieben sind.

Will man Vorgänge in der Grenzfläche verstehen, muss man sich demnach zunächst bewusst machen, wie diese Grenzfläche aufgebaut ist und welche Vorgänge denkbar sind. In Abb. 2-1 sind diese bereits schematisch dargestellt worden. Es zeigt sich, dass diese Abbildung bereits vereinfacht ist und auf die separate Darstellung der Passivschicht der Stahloberfläche verzichtet. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass die Vorgänge, die zu einer Belagbildung führen, davon entkoppelt betrachtet werden. Wie bereits in Abb. 3-3 gezeigt, sind die Zusammenhänge äußerst komplex. Des Weiteren fehlt es bisher an systematisch erarbeiteten Grundlagen zur Lösung des Problems. Deshalb wird der Einfluss der Stahloberfläche, respektive der Passivschicht, im Rahmen dieser Arbeit ausgeklammert. In den geplanten Untersuchungen kommt nur eine Stahllegierung vom immer gleichen Hersteller zum Einsatz. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Passivschicht immer gleich ausbildet. Zudem wird die Passivschicht nicht durch Ätz- oder Härtungsschritte verändert oder entfernt. Somit sind alle Untersuchungen untereinander vergleichbar. So können die Einflüsse der Formmasse, deren Additivierung und den Prozessparametern mit größtmöglicher Auflösung identifiziert werden. Auf die Betrachtung der Einflüsse verschiedener Oberflächen- und Legierungszusammensetzungen wird im Rahmen dieser Arbeit bewusst verzichtet.

7 Systematische Betrachtung der Wechselwirkungen von Polymer und Metall

Die aus dem Stand der Forschung (Kapitel 3) abgeleiteten möglichen Einflussgrößen können aufgrund ihrer Vielfältigkeit nicht mit Hilfe einer einzelnen Methode überprüft werden. Es ist demnach notwendig, eine Systematik zu entwickeln, mit der die Wechselwirkungen in der Grenzfläche Stahloberfläche/Schmelze schrittweise betrachtet werden können. Die folgenden Seiten beschreiben dieses Vorgehen, wie es für PC und PA auf der Legierung 1.2379 angewendet wird. Dabei wird stets darauf geachtet, dass alle Schritte auch auf andere Systeme angewendet werden können. Es ist also in Zukunft möglich, mit der hier entwickelten Systematik, jede andere Kombination von Werkstoffen zu betrachten. Neben den Legierungen können außerdem Beschichtungssysteme und deren Neigung zu Adhäsion und Belagbildung charakterisiert werden.

Es ist dann möglich schon vorab die Risiken bezüglich Belagbildung und Adhäsion zu minimieren. Zwar sind die Verarbeiter häufig an die Verwendung einer bestimmten Formmasse gebunden, können aber in der Entwicklung die Metallseite der Grenzfläche anpassen. Außerdem ist die Systematik anwendbar, wenn während sich mit bereits bestehendem Werkzeug Änderungen an der Formmasse ergeben. So können zum Beispiel Auswirkungen von Rezepturänderungen der Formmassenhersteller überprüft werden. Auch bei der Suche nach neuen Formmassen, wenn zum Beispiel die bisher verwendete nicht mehr hergestellt wird, kann bereits vorab die Belagbildungsneigung bei der Auswahl mit einbezogen werden.

Die Probenherstellung erfolgt für alle Formmassen auf gleiche Art und Weise. Lediglich die jeweils notwendigen Parametereinstellungen (z. B. Temperatur) werden nach den Angaben aus den Datenblättern angepasst. Zum Einsatz kommen ausschließlich nach Herstellerangaben getrocknete Formmassen. Die Lagerung kleiner Mengen für die Untersuchungen mit stehender Schmelze und die Untersuchungen in Lösung erfolgt im Exsikkator. Größere Mengen, für die Untersuchungen mit bewegter Schmelze, werden nach Bedarf direkt aus entsprechenden Trockenlufttrocknern entnommen.

7.1 Definierter Kontakt mit stehender Schmelze

Die Untersuchungen mit stehender Schmelze dienen zunächst der Identifikation der Parameter mit signifikantem Einfluss auf die Haftung zwischen Metall und Kunststoff.

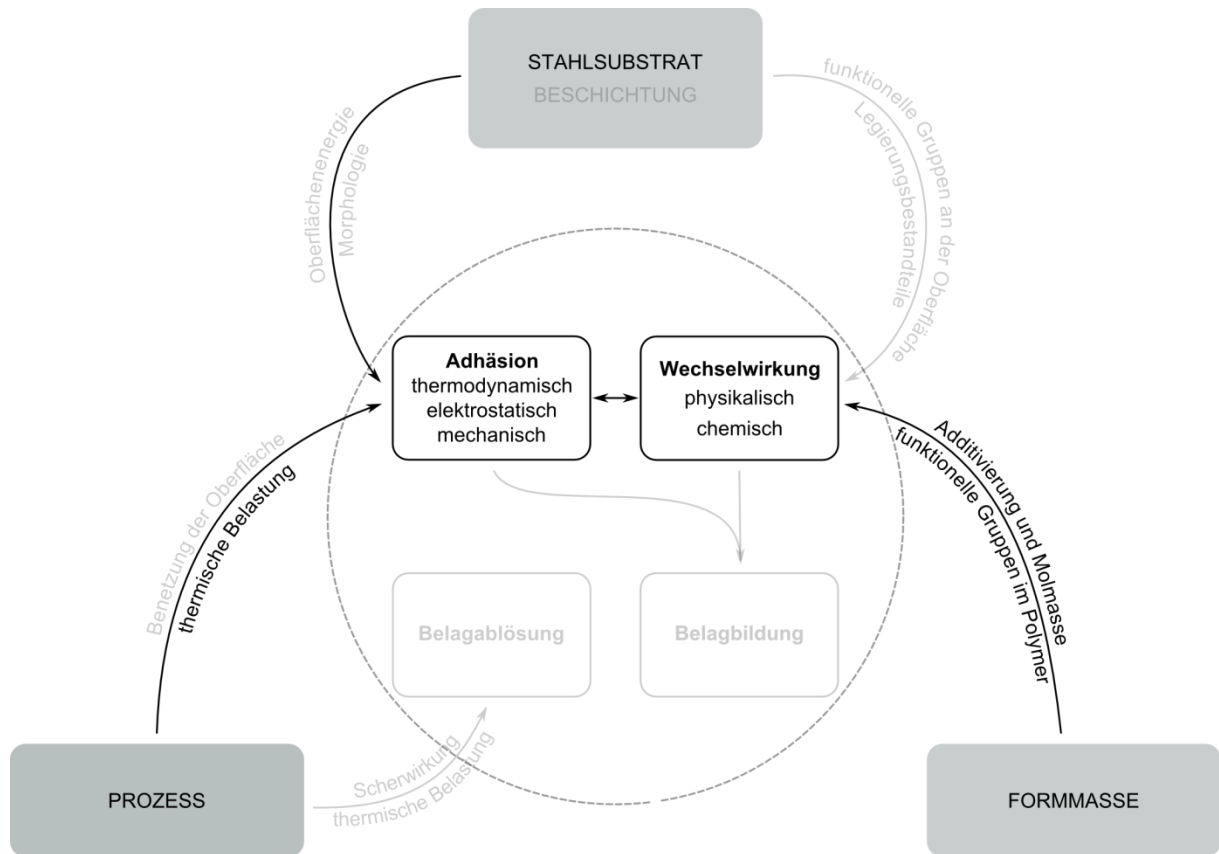


Abb. 7-1: Einordnung der Untersuchungen mit stehender Schmelze im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung

Abb. 7-1 macht deutlich, welche Einflussgrößen mit Hilfe der hier beschriebenen Untersuchungen an stehender Schmelze abgebildet werden können. Prozessseitig können im Presswerkzeug die Temperatur und die Presszeit, der die Formmasse ausgesetzt wird, sehr genau kontrolliert werden. Durch den regelbaren Schmelzedruck innerhalb des Presswerkzeugs wird der Kontakt von Schmelze und Stahloberfläche definiert und reproduzierbar realisiert. Die in Abb. 7-1 gezeigte Abhängigkeit von Eigenschaften der Formmasse wird durch den Einsatz verschiedener Thermoplaste (PC und PA) mit unterschiedlichen Additivierungen und molaren Massen abgebildet. Die Variation der Parameter erfolgt nach einem statistischen Versuchsplan, um möglichst viele Zusammenhänge aus den Untersuchungen ableiten zu können. Die Parametervariationen für beide Polymere finden sich im Anhang II.

In Kombination mit anschließenden Scherprüfungen kann die Adhäsion des Kunststoffs, abhängig von der thermischen Belastung, die das Material erfährt, der Additivierung und der Molmasse quantifiziert werden. Zusätzlich liefert die FTIR-Spektroskopie Informationen, ob und in welcher Art Wechselwirkungen stattfinden.

Die Zustände, die sich innerhalb des Presswerkzeugs einstellen, entsprechen in vielerlei Hinsicht nicht den Zuständen, wie sie in einem Extrusionswerkzeug vorherrschen. Hier sollen aber zunächst die Belagbildung und Anhaftung der Formmassen gezielt provoziert werden. Die langen Verweilzeiten und auch das nicht vorhandene Scherfeld sind durchaus beabsichtigt.

Die Probenherstellung erfolgt in einem beheizbaren Werkzeug, in dem mittels einer Hydraulikpresse Druck aufgebaut wird (s. Abb. 7-2). Dieser Aufbau bietet die Möglichkeit definiert Temperaturen und Drücke aufzubringen und so reproduzierbar Probekörper herzustellen.

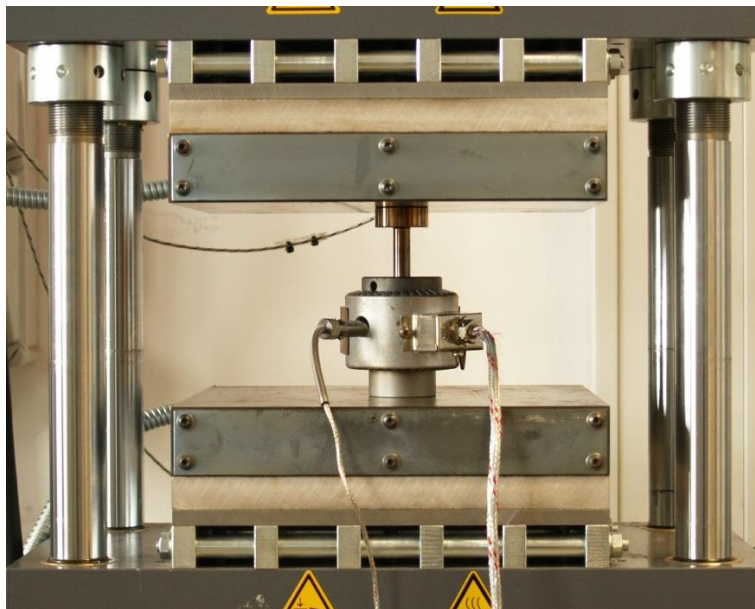


Abb. 7-2: Beheizbares Werkzeug in der Hydraulikpresse

Auf Ronden aus dem Stahl 1.2379 mit einem Durchmesser von $13_{-0,05}^0$ mm wird mit Hilfe eines Rotationsschleifautomaten ein stochastisches, ungerichtetes Schleifmuster aufgebracht ($R_z \approx 0,7 \mu\text{m}$). Ungewollte Effekte durch eine Vorzugsrichtung der Schleifriefen können somit ausgeschlossen werden (s. Abb. 7-3).

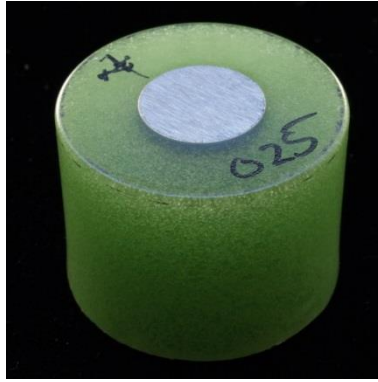


Abb. 7-3: Eingebettete und geschliffene Metallronde zur Probenpräparation mit stehender Schmelze

In das 80 °C warme Werkzeug wird die untere Ronde mit der geschliffenen Fläche nach oben eingesetzt. Anschließend werden 0,2 g trockene Formmasse eingewogen und die zweite Ronde, mit Schliff nach unten, verbaut. Innerhalb von 10 Minuten wird der Aufbau auf die Solltemperatur aufgeheizt. Die Druckregelung erfolgt über den Öldruck an der Hydraulikpresse. Ein Öldruck von 2 bar bewirkt einen Massedruck von 150 bar. Ab diesem Zeitpunkt läuft die Zeit. Das Werkzeug verfügt über keine aktive Kühlung, sodass die Abkühlung rein konvektiv verläuft, nachdem der Temperaturregler abgeschaltet wird. Sobald die Werkzeugtemperatur 200 °C unterschritten hat, wird die Probe (s. Abb. 7-4, links) ausgebaut.



Abb. 7-4: ausgebaute Probe nach dem Pressversuch (links) und aufgebrochene Probe nach der Scherprüfung (rechts)

Zur Ermittlung der Anhaftung der Formmasse auf dem Stahl dienen im Anschluss Scherprüfungen (s. Kapitel 8.1). An den daraus entstandenen, aufgebrochenen Proben (s. Abb. 7-4, rechts) ist die ehemalige Grenzfläche Polymer/Metall zugänglich und kann im Nachgang mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (s. Kapitel 8.2) weiter untersucht werden.

7.2 Definierter Kontakt mit bewegter Schmelze

Um ein umfassendes Verständnis der Adhäsionsmechanismen zu erhalten, dienen im Anschluss Untersuchungen am Einschneckenextruder. Durch die Schmelzebewegung, die bei dieser Methode als zusätzlicher Faktor mit einbezogen wird, entsteht ein Scherfeld, dessen Einfluss ebenfalls untersucht werden kann (s. Abb. 7-5). Dieses ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die treibende Kraft bei der Ablösung der entstandenen Beläge. Mit Hilfe der Stippendetektion, die in der Extruderdüse verbaut wird (s. Kapitel 9.2), sollen abgelöste Beläge detektiert werden. So kann der Versuch zeitnah zur Ablösung unterbrochen und die Probeplättchen untersucht werden.

Des Weiteren werden die in Kapitel 7.1 beschriebenen Effekte der thermischen Belastung die das Material erfährt, der Additivierung und der Molmasse mit gesteigerter Prozessnähe betrachtet.

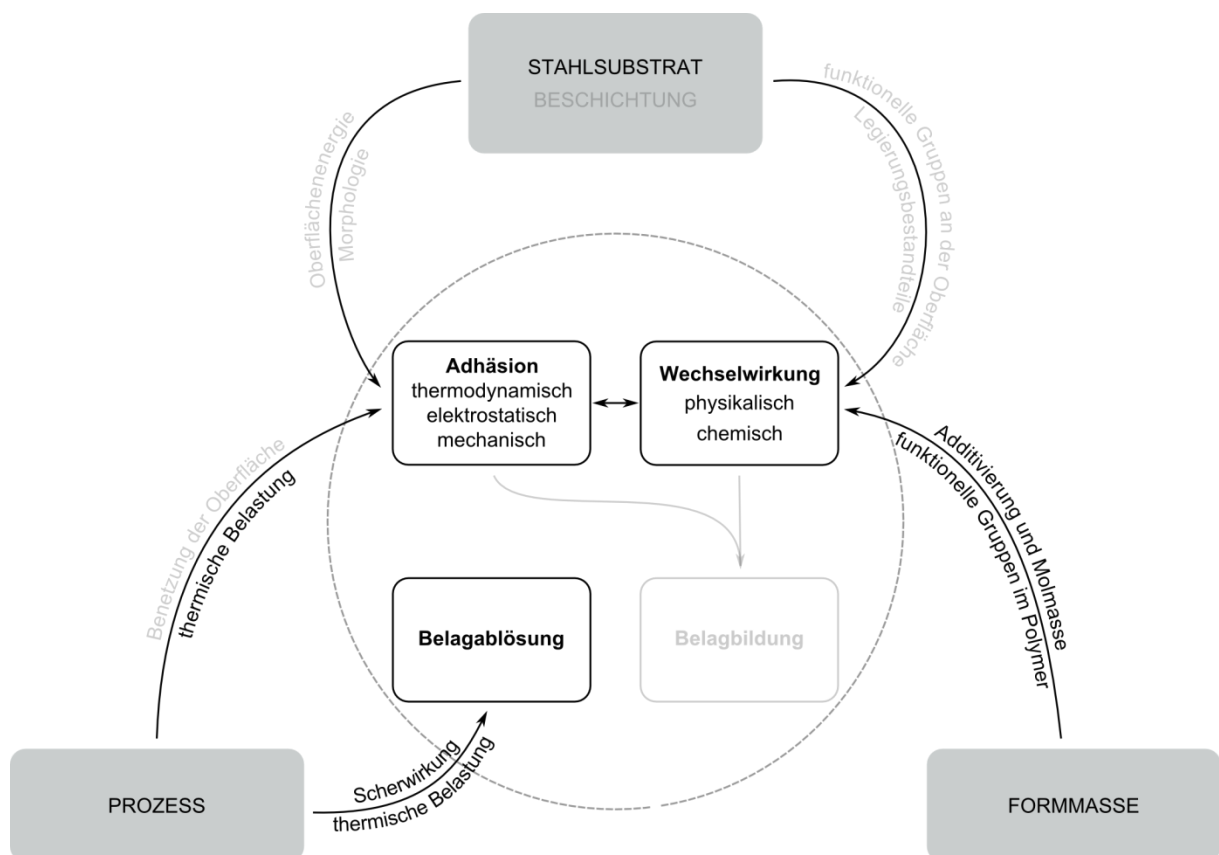


Abb. 7-5: Einordnung der Untersuchungen mit bewegter Schmelze im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit stehender Schmelze werden zur Definition der Parametereinstellungen herangezogen.

Ein Einschneckenextruder (Colin E30S) stellt die Schmelze für die Extruderdüse bereit. Mittels Heizbändern wird im gesamten Düsenbereich die Temperatur auf konstantem Niveau gehalten. Als Prozessparameter dient die Schmelzetemperatur, die angelehnt an die Versuche mit stehender Schmelze entsprechend gewählt wird. Außerdem werden Zeit und Massendurchsatz variiert, um zu steuern, wie viel Schmelze in welcher Zeit über die Plättchen fließt. Der Massedurchsatz hat direkten Einfluss auf das Scherfeld. Je höher der Durchsatz, desto größer die Schubspannung an der Kanalwand.

Das Werkzeug ist so konstruiert, dass im Schmelzestrom geschliffene Plättchen aus dem Stahl eingebracht werden können (vgl. Kapitel 9.2). Nachdem die Plättchen mit Ethanol gereinigt worden sind, werden sie mit den geschliffenen Seiten zum Fließkanal hin, in die dafür vorgesehenen Aussparungen in der Düse, eingebaut.

Über die Extrudersteuerung und die separaten Regler für die Heizbänder der Detektorplatte lässt sich ein Temperaturprofil vorgeben. Um zu garantieren, dass die gesamte Düse homogen aufheizt, wird der Extruder immer erst eine halbe Stunde nach Erreichen der Solltemperatur gestartet.

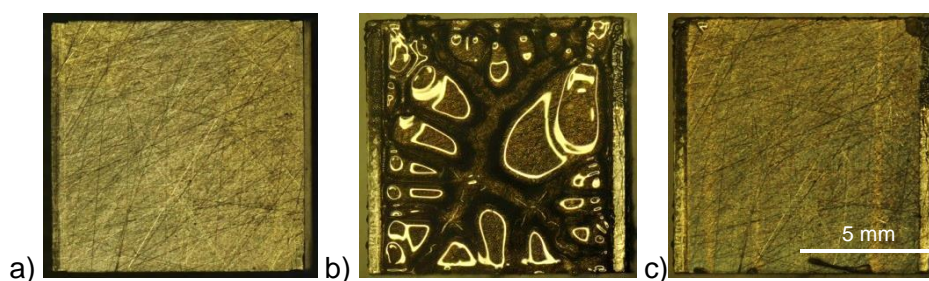


Abb. 7-6: Extruderplättchen
a) vor Extrusion
b) nach Extrusion mit Kunststoffschicht
c) nach Extrusion, ohne Kunststoffschicht

Die Prüfplättchen werden aus dem noch heißen Werkzeug ausgebaut und anschließend im Exsikkator erkaltet. Abb. 7-6 zeigt ein solches Plättchen direkt nach dem Ausbau (b) und nachdem die anhaftende Kunststoffschicht entfernt worden ist (c). Auf diese Weise sind die Oberflächen der Prüfplättchen für die FTIR Spektroskopie zugänglich. Dadurch können die Beläge in gleicher Weise untersucht werden, wie die, die mit stehender Schmelze erzeugt worden sind. Scherprüfungen zur Quantifizierung der Adhäsion sind mit diesen Plättchen jedoch nicht möglich, da sie bereits beim Ausbau aus der Düse getrennt werden.

7.3 Wechselwirkung in verdünnter Lösung

Die bisher beschriebenen Methoden sind geeignet, die Adhäsion der Formmasse auf dem Stahl und deren Abhängigkeit von Prozessparametern zu beschreiben. Außerdem kann mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie aufgeklärt werden, ob die Beläge aus Bestandteilen der

Formmasse bestehen. Die FTIR-Spektroskopie ist weiterhin in der Lage, eventuelle Veränderungen an der chemischen Struktur sichtbar zu machen, kann diese aber nicht weiter aufklären.

Zunächst ist es nötig eine Methode zu entwickeln, mit der die Legierungsbestandteile identifiziert werden können, die in der Lage sind, Wechselwirkungen mit der Formmasse einzugehen (vgl. Abb. 7-7). Des Weiteren sollen zusätzlich zur FTIR-Spektroskopie weitere Analysemethoden, wie UV/vis-Spektroskopie oder thermische Analysemethoden wie DSC oder TGA, anwendbar sein.

Da zu erwarten ist, dass die Polymerketten eher zu Wechselwirkungen neigen, wenn die notwendige Kettenbeweglichkeit gewährleistet ist, erfolgen alle Untersuchungen mit der im Folgenden beschriebenen Methode in verdünnten Lösungen. Die Präparation der Lösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Polyamide sind nur in konzentrierten Säuren oder ähnlich aggressiven Lösungsmitteln löslich. Da nicht klar ist, wie sich die Metallionen in solchen Milieus verhalten, wird diese Methode nur auf Polycarbonat angewandt.

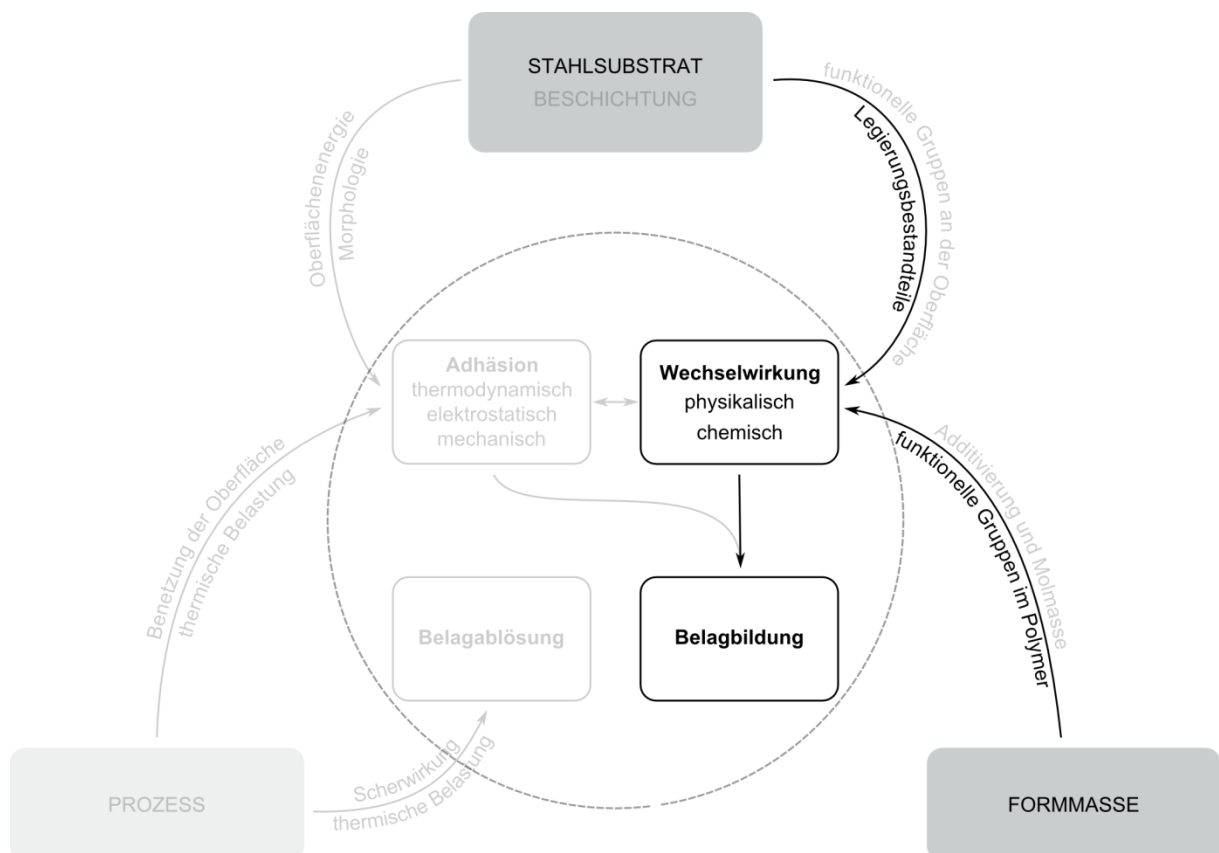


Abb. 7-7: Einordnung der Untersuchungen an verdünnten Lösungen im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung

Die Lösungen werden in einer Konzentration von 0,01 mmol/ml angesetzt. Dabei bezieht sich diese Angabe bei den Salzen auf die Konzentration von Metallionen. Bei PC ist die

Konzentration der Carbonateinheiten angegeben, da hier die Wechselwirkung vermutet wird. Die benötigte Einwaage an Polymer wird aus der molaren Masse der Wiederholungseinheiten in der Polymerkette (vgl. Abb. 6-1) berechnet. Eine Wiederholungseinheit hat eine molare Masse von 254 mg/mmol. Jede Wiederholungseinheit enthält eine Carbonatgruppe. Daraus ergibt sich, dass pro ml Lösung 2,54 mg PC eingewogen werden müssen, um die gewünschte Konzentration zu erhalten.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung werden die Stammlösungen von Metallsalz und Polymer im Verhältnis 1:1 gemischt. Daraus ergibt sich in der Mischung für jeden Bestandteil eine Stoffmengenkonzentration von 0,01 mmol/ml.

In einen Messkolben wird zunächst die benötigte Menge an Metallsalz bzw. Polymer eingewogen und dann mit dem Lösungsmittel bis zur Markierung aufgefüllt. Anschließend wird ein Rührfisch eingesetzt und der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt, bis alles vollständig aufgelöst ist.

Die Lagerung erfolgt in lösungsmitteldichten Messkolben im Labor unter Raumtemperatur, um Konzentrationsänderungen durch verdampftes Lösungsmittel zu verhindern. Lediglich zur Entnahme von Proben werden die Kolben geöffnet und anschließend sofort wieder verschlossen.

8 Prüf- und Analysemethoden

Im Folgenden werden die im Rahmen der Arbeit eingesetzten mechanischen und chemisch-analytischen Methoden vorgestellt. Da es sich teilweise um etablierte Methoden handelt, werden nur die im Laufe der Arbeit entwickelten Methoden ausführlich behandelt.

8.1 Scherprüfung

Die Proben aus den Pressversuchen mit stehender Schmelze (s. Kapitel 7.1) werden in quasistatischen Scherprüfungen mit Hilfe einer speziell konstruierten Probenhalterung (s. Kapitel 9.1) geprüft. Die Prüfung erfolgt weggeregelt mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min. Die Maximalkraft aus den Kraft-Weg-Kurven, dient als Zielgröße für die Auswertung im Rahmen eines statistischen Versuchsplans.

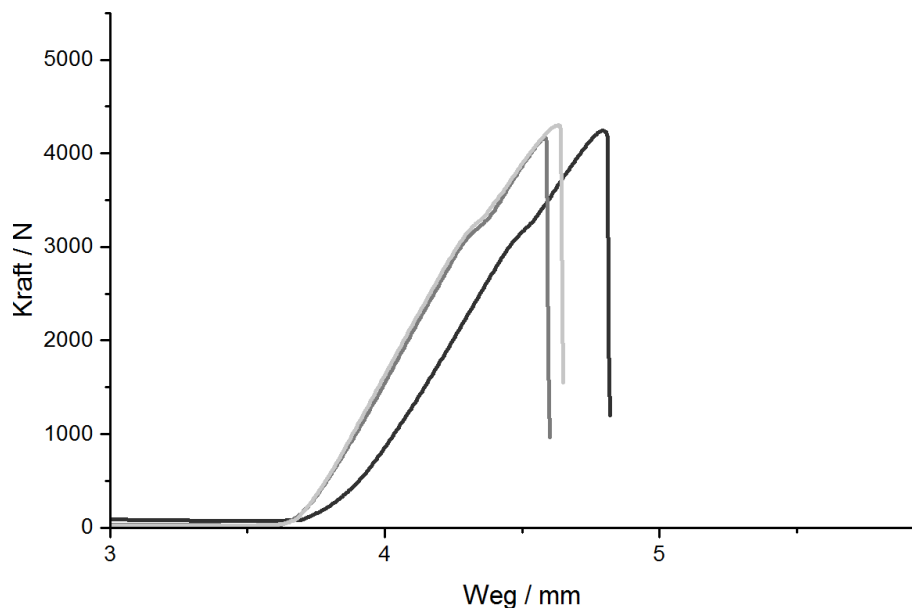


Abb. 8-1: Beispielhafte Kraft-Weg-Kurven aus der Scherprüfung

Auf die Umrechnung der Kraft-Weg- in Schubspannungs-Scherungs-Kurven wird hier verzichtet, da die quantitative Betrachtung der Maximalkräfte für den Vergleich des Grenzschichtversagens der bei gleichen Randbedingungen durchgeführten Scherprüfung ausreichend ist. In Abb. 8-1 sind beispielhaft drei solcher Kraft-Weg-Kurven dargestellt, die repräsentativ für alle anderen Prüfungen sind. Der Bruch erfolgt in allen drei Fällen spröde, was auf ein plötzliches Abreißen in der Grenzschicht schließen lässt. Polycarbonate zeigen üblicherweise ein zähes Verhalten, was sich durch die Ausbildung einer Streckgrenze im Kraft-Weg- bzw. Spannungs-Dehnungs-Diagramm äußert. Das Verhalten unverstärkter Polyamide ist stark von deren Feuchtegehalt abhängig. Absolut trockene Polyamide zeigen ein sprödes

Bruchverhalten. Steigt der Feuchtegehalt, sind sie in der Lage zu fließen und brechen zäh. PA neigt zur Wasseraufnahme und da die Proben vor der Scherprüfung nicht getrocknet werden, ist hier ebenfalls mit zähem Bruch zu rechnen. Würde demnach in den hier durchgeführten Prüfungen der Bruch innerhalb der Kunststoffschicht erfolgen, wäre ein eben solches Verhalten zu erwarten. Dass die Kraft in Abb. 8-1 erst ab einem Weg von ca. 3,6 mm steigt, liegt daran, dass sich die Proben zunächst in der Einspannung ausrichten, während sich die Backen der Zugprüfmaschine auseinander bewegen. Dies ist auch der Grund für die Streuung in x-Richtung also auf der Weg-Achse. Als Zielgröße dient jedoch, wie erwähnt, die Maximalkraft, welche vom Ausrichten der Probe in der Einspannung nicht beeinflusst wird.

8.2 FTIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie stellt eine Methode dar, mit deren Hilfe die chemische Identität einer Probe ermittelt werden kann. Da diese in der Regel sehr komplex ist, muss das Ergebnis, das sogenannte Spektrum, mit einer Datenbank verglichen werden, die aus Spektren bekannter Proben besteht.

Jede chemische Bindung ist mit Freiheitsgraden ausgestattet, die es ihr erlauben, bei entsprechender Anregung zu schwingen. Ändert sich während der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls, was vorwiegend bei asymmetrischen Schwingungen der Fall ist, so ist diese Schwingung Infrarot (IR) aktiv und kann mit einem FTIR-Spektrometer detektiert werden. Dazu wird die Probe mit Licht zwischen 800 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} angeregt, was Wellenlängen von ungefähr $2,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $12,5\text{ }\mu\text{m}$ entspricht.

Stark vereinfacht, kann man sich eine chemische Bindung als Zweimassenschwinger vorstellen (s. Abb. 8-2). Die beiden Massen entsprechen den Atomen und die Feder der Bindung zwischen diesen Atomen.

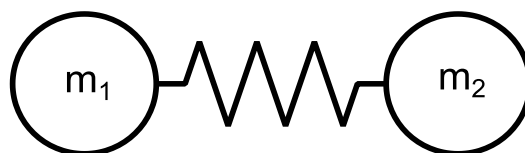


Abb. 8-2: Modell Zweimassenschwinger

Je nach Masse und Federkonstante ergibt sich für dieses System eine Resonanzfrequenz nach Gl. 5. Solche Systeme reagieren besonders stark auf Anregungen, die im Bereich der Resonanzfrequenz liegen. Da es sich bei chemischen Bindungen um elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen Atomen handelt, lassen sich diese mit Licht zum Schwingen anregen. Trifft Licht der entsprechenden Frequenz - bzw. entsprechender Wellenlänge - auf eine Bindung, beginnt diese zu schwingen. Das Licht dieser Wellenlänge wird absorbiert und

an der entsprechenden Stelle im Spektrum entsteht eine Absorptionsbande. So lässt sich jede Bande einer bestimmten Bindung zuordnen [78; 79].

$$\omega \propto \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad \text{Gl. 5}$$

mit: ω Resonanzfrequenz
 D Federkonstante
 μ reduzierte Masse

Erweitert man das gedankliche Modell des Zweimassenschwingers auf ein reales Molekül, wird klar, dass die idealisierte Vorstellung die Realität nicht wiedergibt. Schwingungen werden, außer von den bereits genannten Größen, zusätzlich von ihrer Umgebung beeinflusst. Die benachbarten Atome, die ebenfalls an der momentan beobachteten Bindung andocken, verhindern die freie Schwingung und verschieben dadurch die Bande im Spektrum der Substanz. Deshalb finden sich zum Beispiel C=O Schwingungen bei verschiedenen Molekülen zwar immer ungefähr, aber nie exakt bei der gleichen Wellenzahl [80]. Bedenkt man dies, können nicht nur kovalente Bindungen im Spektrum sichtbar gemacht werden. Es ist ebenfalls möglich physikalische Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Dipole, als Verschiebung von Banden zu erkennen [81]. Auch koordinative Bindungen haben einen Einfluss auf das Spektrum einer Substanz [82].

Die Intensität der FTIR-Spektren ist abhängig von der durchstrahlten Schichtdicke. Unterhalb einer gewissen Schichtdicke finden zu wenige Anregungen statt und das Spektrum geht im Rauschen unter. Die Beläge, die auf den Stahloberflächen generiert werden, sind für konventionelle FTIR-Methoden zu dünn. Deshalb werden alle Spektren von Belägen mit einer Vorrichtung aufgenommen, die für einen streifenden Lichteinfall auf der Probe sorgt. Im Idealfall sind damit Schichten bis zu einer Dicke im unteren zweistelligen Nanometerbereich zu detektieren. Möglich wird dies durch einen sehr flachen Einfallswinkel des Lichts auf die Probe (s. Abb. 8-3).

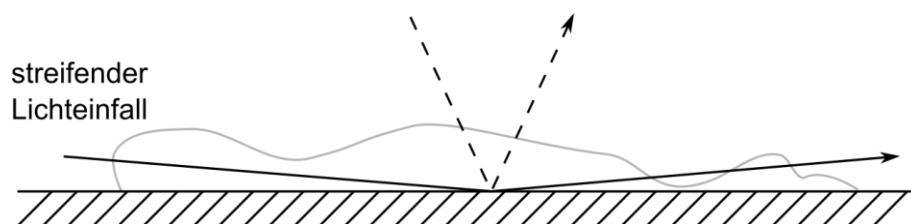


Abb. 8-3: Prinzip der Spektroskopie mit streifendem Einfall

Dadurch vervielfacht sich die durchstrahlte Wegstrecke. Das Licht hat somit erheblich mehr Möglichkeit, mit der Substanz zu wechselwirken. Vorversuche haben gezeigt, dass das Licht,

trotz der recht rauen Oberfläche ($R_z \approx 7 \mu\text{m}$), noch ausreichend vom Metall reflektiert wird, um aussagekräftige Spektren zu erhalten.

Angaben zu Gerät und Messung:

Gerätebezeichnung:	<i>Nicolet 8700</i> von Fischer Scientific
Einsatz ATR:	<i>Dicomp</i> von SensIR-Technologies
Einsatz gerichtete Reflexion:	<i>SmartSAGA®</i> von Fischer Scientific
Auflösung:	2 cm^{-1}

8.3 Stippendetektion

Während der Untersuchungen mit bewegter Schmelze werden, nachdem die Schmelze über die Probeplättchen geflossen ist, Stippen detektiert. Mit der eigens konstruierten Detektorplatte (s. Kapitel 9.2) können zwei Detektortypen die Schmelze inline auf Stippen untersuchen (s. Abb. 8-4). Es handelt sich dabei um eine Lichtstreuungsmessung, die auf Lichtbrechung und -absorption reagiert und so bestens zur Detektion von zum Beispiel Black Specks geeignet ist. Stromabwärts befinden sich Ultraschallsensoren, die auf Steifigkeitsunterschiede in der Schmelze, wie sie zum Beispiel von Gelteilchen verursacht werden, ansprechen, indem sie die Dämpfungsunterschiede erfassen. Dadurch werden auch Teilchen detektiert, die von der Lichtstreuung nicht erfasst werden können.

Wie sich aus den Experimenten der Arbeitsgruppe zur Stippendetektion am Fraunhofer LBF schließen lässt, ist es schwierig, pauschal Nachweisgrenzen der einzelnen Methoden bezüglich Partikelgrößen anzugeben. Das Ansprechverhalten hängt neben der Partikelgröße auch erheblich von deren Anzahl und vom jeweiligen Kontrastfaktor ab. Optischer Kontrast, der für die Lichtstreuung ausschlaggebend ist, resultiert aus einem Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Schmelze. Der akustische Kontrast auf dem die Ultraschalldetektoren ansprechen wird durch einen Unterschied in der akustischen Impedanz verursacht. Als grobe untere Grenze kann man für die Lichtstreuung Partikelgrößen von $1 \mu\text{m}$ angeben. Ein Richtwert für die untere Nachweisgrenze der Ultraschalldetektion liegt bei Partikelgrößen von $300 \mu\text{m}$. Eine obere Grenze bezüglich Partikelgröße lässt sich nicht angeben [83].

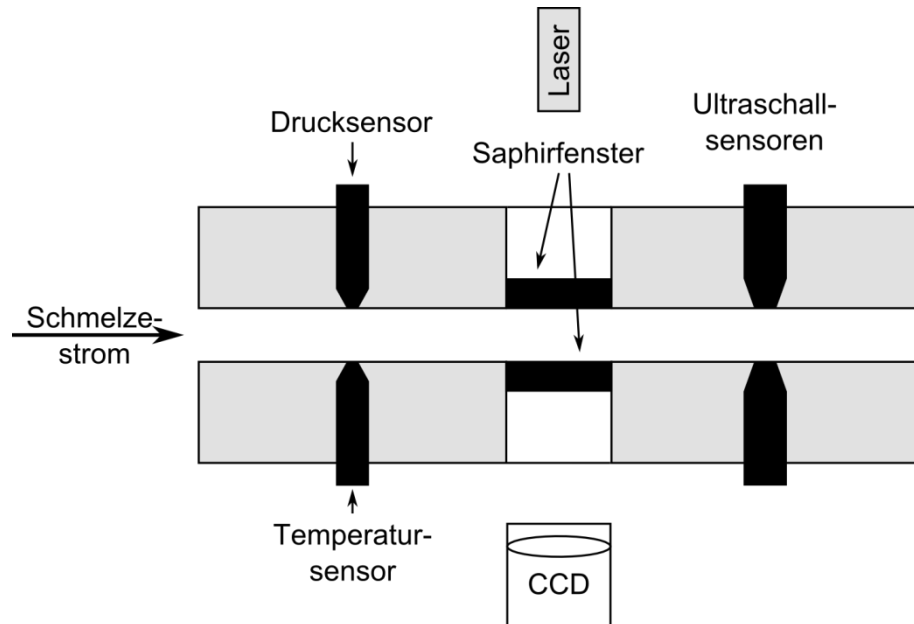


Abb. 8-4: Schema der Sensorik zur Stippendetektion im Fließkanal

Dieser Aufbau konnte bereits in früheren Projekten erfolgreich beim Inline Monitoring von verschiedenen Schmelzen eingesetzt werden [83–86]. Abb. 8-5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen (vgl. [84]). Der Schmelze eines thermoplastischen Elastomers wurde zur Prozesszeit 0 Minuten Polymer zugesetzt, das schwarze Stippen enthielt. Nachdem die Schmelze bis zu den Detektoren transportiert wurde, sind deutliche Ausschläge beider Methoden zu beobachten.

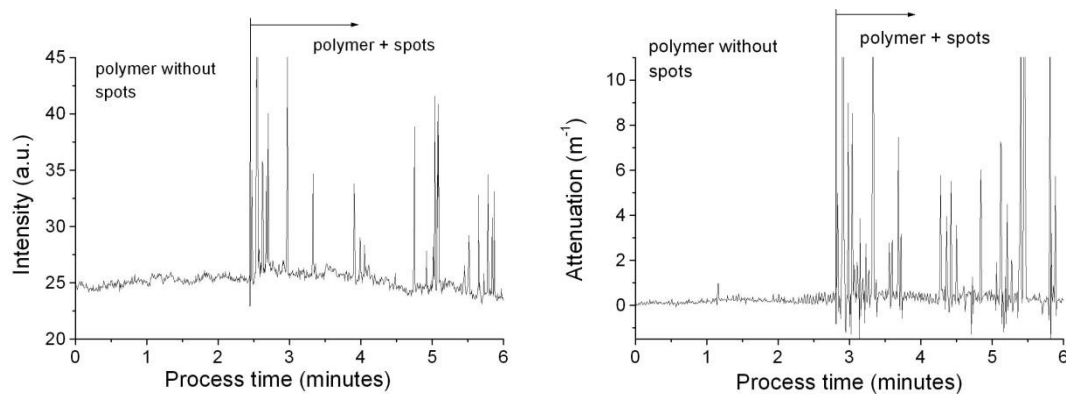


Abb. 8-5: Signalverläufe der Lichtstreuung (links) und der Ultraschalldämpfung aus einem früheren Projekt [84]

Zum besseren Verständnis der beiden Detektorsysteme, werden beide Methoden nun in aller Kürze beschrieben.

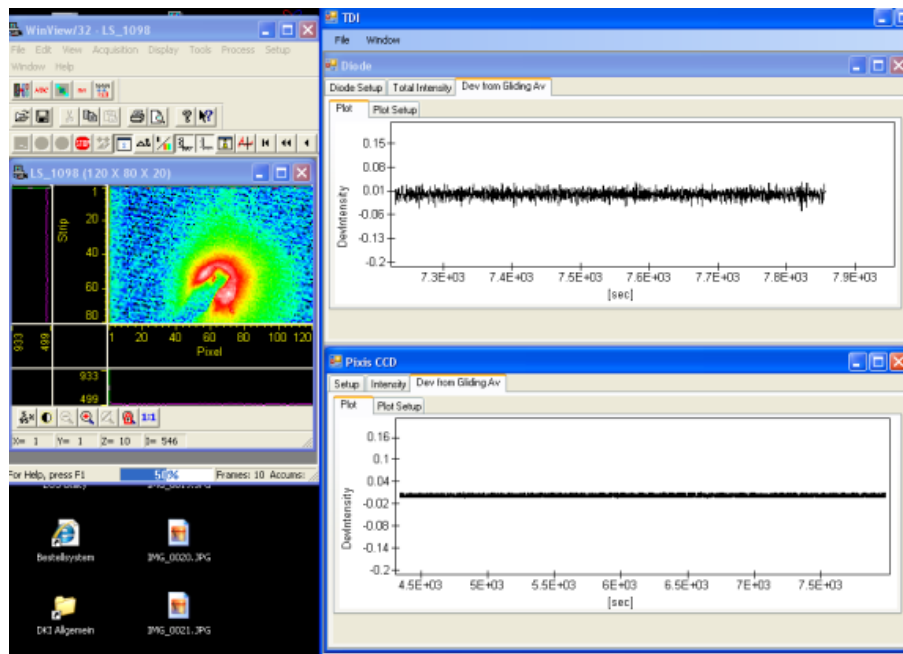


Abb. 8-6: Livebild der Schmelzeüberwachung: Lichtstreuung und Diode

Zur Lichtstreuungsmessung wird ein Diodenlaser (405 nm, 100 mW) verwendet. Um Störungen durch Fremdlicht auszuschließen, erfolgt die gesamte Strahlenführung in schwarz eloxierten Aluminiumrohren. Darin befinden sich ein Polarisator und eine Optik, mit der ein Strahlenvorhang von ca. 12 mm x 2 mm erzeugt wird. Dieser wird im Anschluss über ein Saphirfenster senkrecht zum Schmelzestrom eingekoppelt. Nachdem das Licht den Schmelzestrom durchstrahlt hat, passiert es ein zweites Saphirfenster. Anschließend wird der Streukegel von einer CCD Kamera detektiert. Gleichzeitig wird das nicht gestreute Licht mit Hilfe eines Stabspiegels auf eine Photodiode umgelenkt und dort ebenfalls detektiert. Dabei passiert das Licht einen zweiten Polarisator, was die Detektion des depolarisierten Anteils des Lichts ermöglicht. Dadurch spricht der Aufbau auch auf optisch anisotrope Gelpartikel an. In Abb. 8-6 ist beispielhaft das Livebild der Schmelzeüberwachung mit der Lichtstreuung gezeigt. Auf der rechten Seite ist oben der Signalverlauf der Photodiode, unten der Signalverlauf des CCD-Chips zu sehen. Links oben ist das Streubild auf dem CCD-Chip zu sehen.

Aus dem Streubild werden zu jedem Zeitpunkt die Pixelwerte (Maß für die Intensität des auftreffenden Lichts) aufsummiert und als Messgröße verwendet. Die Photodiode liefert die Messgröße direkt in Form einer Transmissionsmessung.

Die Ultraschallsensoren registrieren eine Dämpfung des Schalls (Frequenz: ca. 2 MHz). Diese wird verursacht durch Streuung oder Reflexion des Schalls an Grenzflächen, an denen ein plötzlicher Steifigkeitssprung stattfindet. So zum Beispiel, wenn der Schall aus der homogenen Schmelze ein steiferes Gelteilchen passieren muss. Abb. 8-7 zeigt beispielhaft das Livebild der Ultraschallüberwachung.

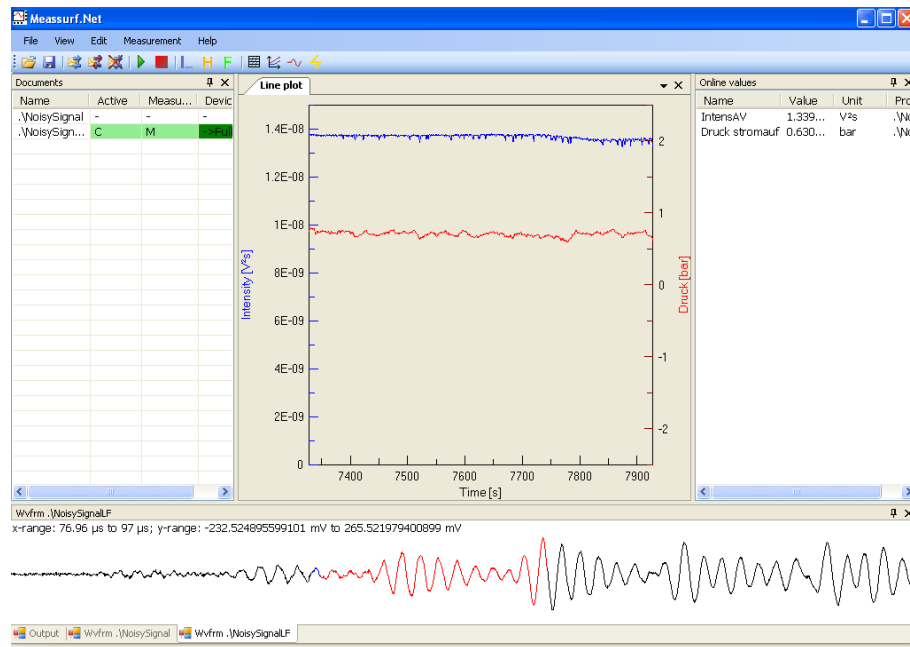


Abb. 8-7: Livebild der Schmelzeüberwachung: Ultraschall

Als Messgröße dient hierbei die Intensität der Schallwellen, nachdem sie den Schmelzestrom passiert haben. Parallel wird mit dem System der Schmelzedruck (Abb. 8-7, roter Graph) aufgezeichnet.

Abb. 8-8 zeigt den Aufbau der Sensorik zur Stippendetektion am verwendeten Schneckenextruder im Rahmen der Untersuchungen mit bewegter Schmelze.

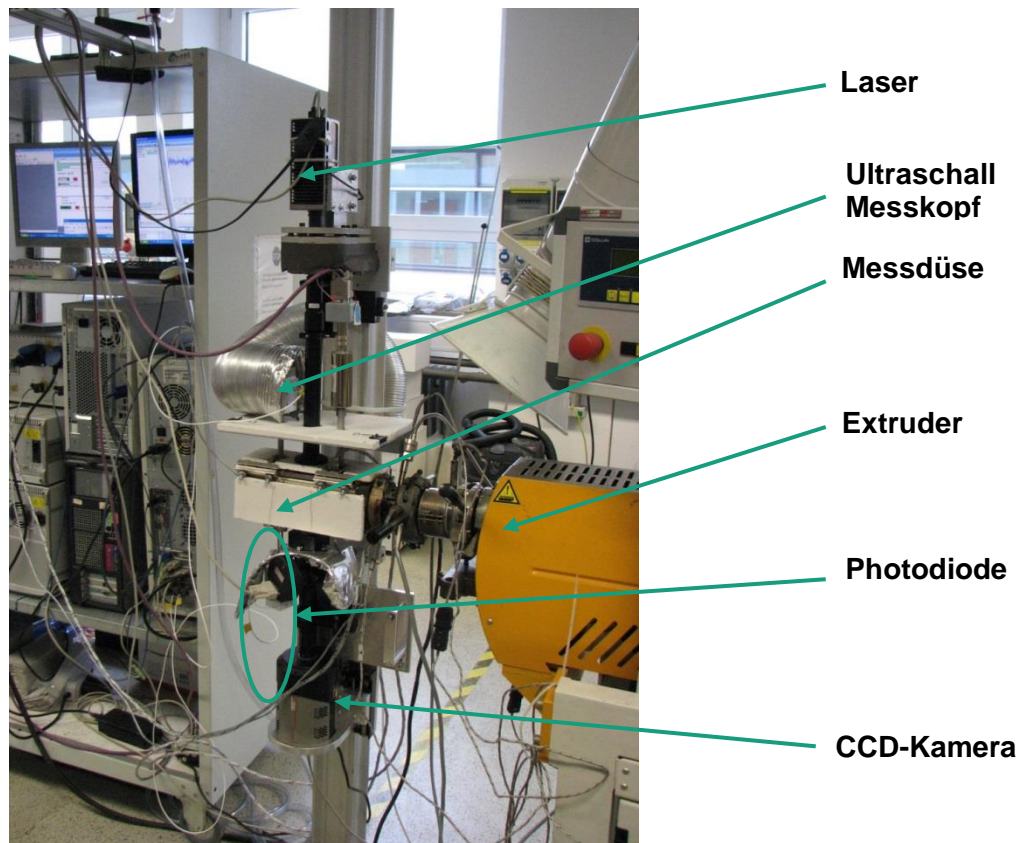


Abb. 8-8: Messaufbau mit Inline-Stippendetektion am Extruder

8.4 UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis (Ultraviolett/visible) Spektroskopie nutzt, ähnlich wie die FTIR-Spektroskopie (s. Kapitel 8.2), die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Licht aus. Der Unterschied liegt in den Anregungswellenlängen, die hier im Bereich zwischen 200 nm und 1100 nm liegen. Die Strahlung in diesem Bereich ist deutlich energiereicher als IR-Strahlung und regt in den Molekülen keine Schwingungen an, sondern wechselwirkt mit Valenzelektronen, die durch die Strahlung auf höhere Energieniveaus gehoben werden.

Moleküle bestehen aus Molekülorbitalen, die entstehen, wenn sich die Atomorbitale der Bindungspartner annähern (s. Abb. 8-9). Durch die Annäherung entsteht ein bindendes Molekülorbital, das energetisch unterhalb der beiden ursprünglich existierenden Atomorbitale liegt. Analog zu den s- bzw. σ - Orbitalen in Abb. 8-9 entstehen bei der Annäherung von p-Atomorbitalen π - und π^* - Molekülorbitale [32; 87].

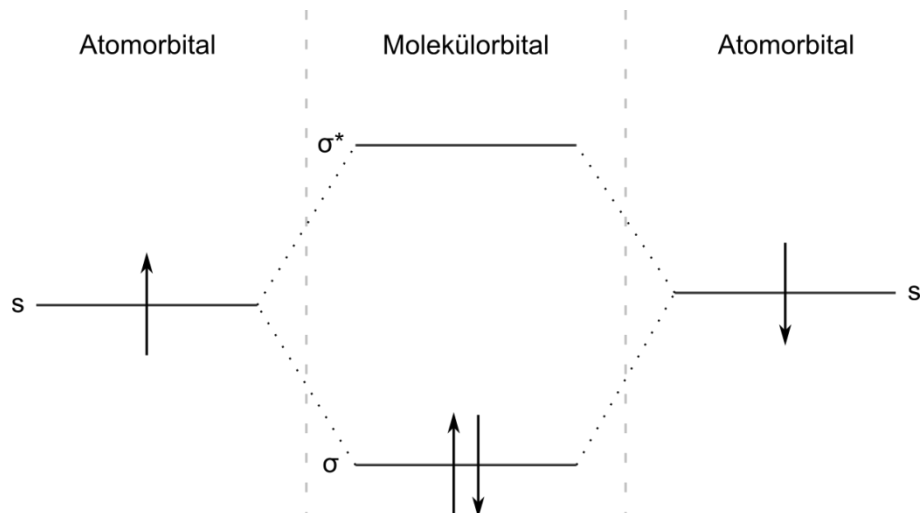


Abb. 8-9: Bildung von bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Molekülorbitalen

Die Elektronen, die sich in bindenden σ - und π -Orbitalen (Einfach- bzw. Mehrfachbindungen) sowie nichtbindenden n-Orbitalen (freie Elektronenpaare) befinden, sind durch Anregung mit Licht zu Übergängen in die antibindenden Orbitale σ^* oder π^* fähig (s. Abb. 8-10) [78].

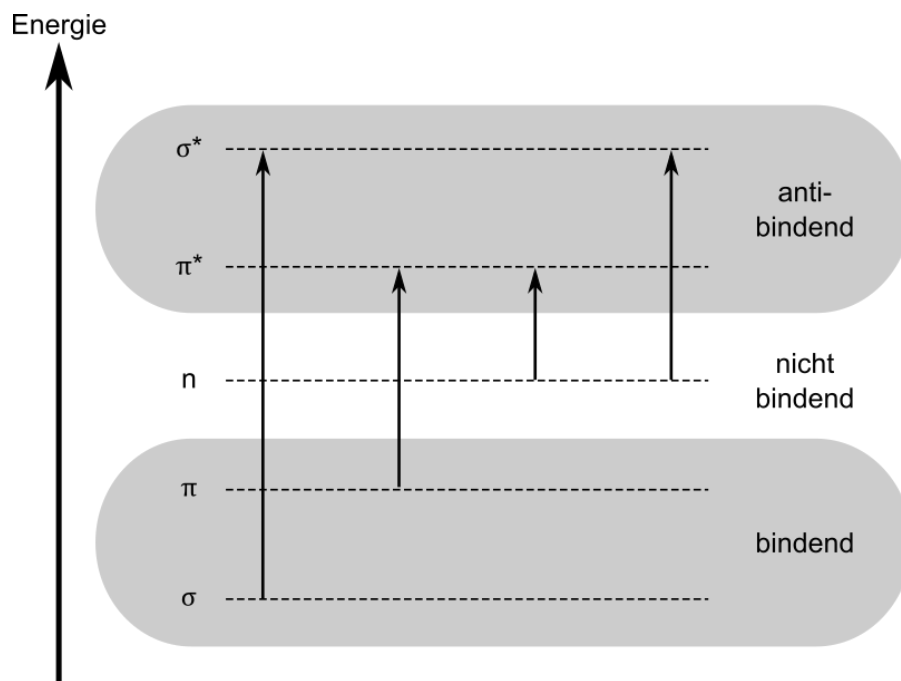


Abb. 8-10: mögliche Elektronenübergänge in Molekülorbitalen

Wie groß der Anteil des absorbierten Lichts ist, wird im Gesetz nach Lambert-Beer zusammengefasst als:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 6}$$

mit	A	Absorption
	I	transmittierte Lichtintensität
	I_0	eingestrahlte Intensität
	ϵ	molarer Absorptionskoeffizient
	c	Stoffmengenkonzentration
	d	durchstrahlte Schichtdicke

Demnach ist die Absorption von der Konzentration des absorbierenden Moleküls in einer Lösung und von der durchstrahlten Schichtdicke abhängig. Des Weiteren besitzt jedes Molekül einen molaren Absorptionskoeffizienten, der als molekülspezifische Absorption zu verstehen ist. Je höher ϵ , desto mehr Licht wird vom jeweiligen Molekül absorbiert.

Die Absorption gilt als additive Eigenschaft, wodurch sich in Mischungen verschiedener absorbierender Spezies das Mischungsspektrum durch Addition der Einzelspektren zusammensetzen lässt. Gl. 6 kann für diesen Fall demnach für eine Mischung aus n Stoffen folgendermaßen erweitert werden [78]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = d \cdot \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot c_i \quad \text{Gl. 7}$$

Dies gilt jedoch nur für Mischungen, deren Bestandteile nicht in Wechselwirkung zueinander treten.

Molekülregionen mit starker UV/vis-Aktivität werden Chromophore genannt. Besonders starke Wechselwirkungen zeigen Moleküle mit einem ausgeprägten konjugierten π -System. Auch Carbonylgruppen ($-\text{C}=\text{O}$) oder Imine ($-\text{C}=\text{N}$) zeigen Aktivität. Gruppen, die freie Elektronenpaare besitzen, aber keine Doppelbindungen aufweisen (z.B. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, usw.), sind in der Lage die Absorptionsbande von Chromophoren zu verschieben, wenn sie direkt an diese gebunden sind. Sie werden Auxochrome genannt [88; 89].

Die Vergrößerung des konjugierten π -Systems führt zum sogenannten hyperchromen Effekt. Damit ist die Erhöhung des molaren Absorptionskoeffizienten gemeint. Eine Bandenverschiebung geht damit nicht einher [90–92].

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt, geht mit Komplexbildungsreaktionen gemäß der Ligandenfeldtheorie häufig eine Farbänderung einher. Besonders sogenannten Charge-Transfer-Komplexe, wo Elektronen vom Liganden auf das Zentralteilchen übertragen werden,

können mit der UV/vis-Spektroskopie untersucht werden. Durch den intramolekularen Elektronenübergang kommt eine zusätzliche Möglichkeit einer Anregung hinzu, welche in einer Absorptionsbande resultiert. Bei deren Entstehung wird sowohl der molare Absorptionskoeffizienten erhöht, als auch Absorptionsbanden verbreitert. Typische Charge-Transfer-Banden haben auf mittlerer Höhe eine Breite von $\geq 2000 \text{ cm}^{-1}$ [93].

Angaben zu Gerät und Messung:

Gerätebezeichnung: *Lambda 40* von Perkin Elmer

Messparameter: Quarzglasküvetten

200 nm bis 800 nm

120 nm/min

Spalt 2 nm

8.5 DSC

Die DSC (Differential Scanning Calorimetry) ist ein Verfahren zur Bestimmung thermischer Kenngrößen. Dazu wird die Probe in einem Aluminiumtiegel verschlossen und dann gleichzeitig mit einem leeren Tiegel mit definierter Heizrampe erwärmt. Die Ist-Temperatur der Tiegel wird kontinuierlich gemessen und der benötigte Wärmestrom zum Erreichen der vorgegebenen Heizrampe geregelt. Durch die vergleichende Messung kann der Wärmestrom, der zum Erhitzen der Probe benötigt wird, berechnet werden [94].

Da Phasenübergänge oder Reaktionen immer entweder exo- oder endotherm ablaufen, wird während dieser Umwandlungen weniger bzw. mehr Energie benötigt, um die vorgegebene Heizrampe einhalten zu können. Diese Fluktuation wird registriert und so ist es möglich zum Beispiel die spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur oder die Glasübergangstemperatur zu ermitteln. Des Weiteren können Reaktionen, die durch die Erwärmung ausgelöst werden detektiert werden [95].

Alle in Kapitel 10.4.5 durchgeführten DSC Messungen werden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Messungen laufen von Raumtemperatur bis 300 °C, anschließend wird die Temperatur für 5 Minuten gehalten und dann mit -10 K/min bis Raumtemperatur abgekühlt.

Angaben zu Gerät und Messung:

Gerätebezeichnung: *DSC822* von Mettler Toledo

Messparameter: 25 °C bis 300 °C

10 K/min

Stickstoffatmosphäre

Alutiegel

8.6 TGA

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) dient zur Ermittlung der thermischen Stabilität einer Substanz. Eine geringe Probenmenge (~10 mg) wird in einem Titantiegel eingewogen. Die Probe wird dann mit einer vorgegebenen Heizrampe erhitzt und in Abhängigkeit der Temperatur die Masseänderung detektiert. Wichtig ist anzugeben, unter welcher Atmosphäre die Messung stattfindet. Die Methode für sich alleine kann nicht zwischen den möglichen Abbauprozessen unterscheiden, sondern nur den Masseverlust detektieren. Um mehr Information über die Art des Abbaus zu erhalten, müssen – mit entsprechenden erweiternden Modulen - entstehende Gase auffangen und weiterer Analytik (z. B. Gaschromatographie und/oder Massenspektrometer) zugeführt werden [94; 96]. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät bietet diese Möglichkeit jedoch nicht.

Angaben zu Gerät und Messung:

Gerätebezeichnung:	Typ Q500 von TA Instruments
Messparameter:	35 °C bis 800 °C
	10 K/min
	Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre
	Titantiegel

9 Konstruktion und Aufbau der verwendeten Vorrichtungen

Die vorangestellt beschriebenen Methoden zur Probenherstellung und anschließenden Prüfung erfordern die Konzipierung einer Probenhalterung und einer Extruderdüse. Im Folgenden wird dargelegt, welche Überlegungen bei der Konstruktion zu berücksichtigen sind und wie diese umgesetzt werden. Die detaillierten Konstruktionszeichnungen sind im Anhang I zu finden.

9.1 Probenhalterung zur definierten Lasteinleitung in der Scherprüfung

Zur reproduzierbaren mechanischen Prüfung der gepressten Proben (s. Kapitel 7.1) ist die Konstruktion einer Probenhalterung für die Zugprüfmaschine notwendig. Zwingend erforderlich ist dabei, dass sich die Proben möglichst von selbst in der Halterung ausrichten und die Prüfkörper während der Prüfung nicht verkippen. Dies würde, durch Überlagerung eines Moments (s. Abb. 9-1, rechts), einen nicht eindeutig definierten Spannungszustand erzeugen, der die Vergleichbarkeit der Messungen beeinträchtigt.

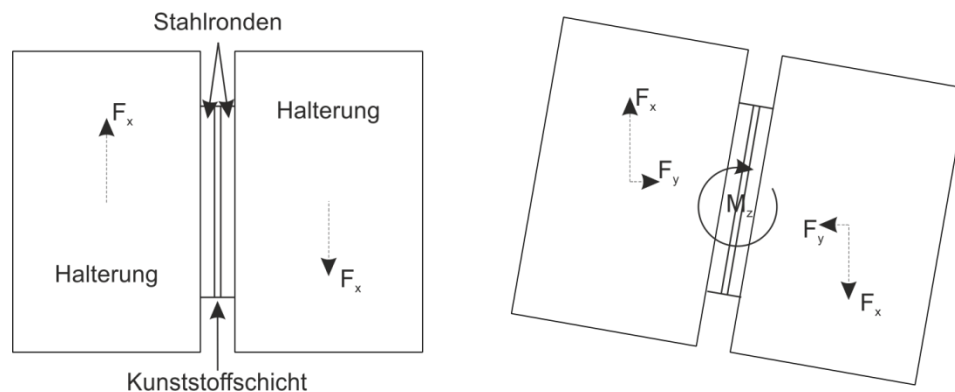


Abb. 9-1: links: Kräfte während der Scherprüfung ohne Verkippen der Probe
rechts: Kräftepaar während der Scherprüfung bei verkippter Probe mit überlagertem Moment M_z

Außer der eindeutig definierten Lasteinbringung soll die Probenhalterung möglichst einfach in das vorhandene Prüfmaschinen-setup zu integrieren sein. Dazu ist es notwendig, die Halterung in die üblicherweise montierten Spannbacken der Zugprüfmaschine einspannen zu können.

In Abb. 9-2 sind die Aussparungen skizziert, die zur Aufnahme der Proben während der Scherprüfung dienen. Die Kreise verdeutlichen, wie die Probe vor Beginn der Prüfung in der Halterung sitzt. Bewegen sich die beiden Einspannbacken der Zugprüfmaschine auseinander, läuft die Probe in die mit den Pfeilen skizzierte Richtung.

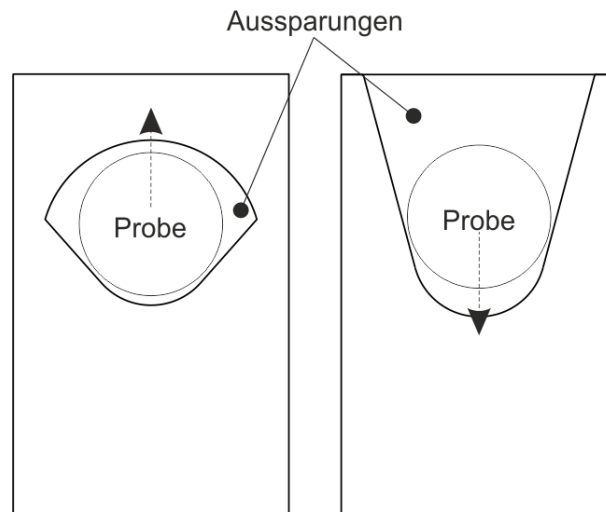


Abb. 9-2: Frontansicht Probenhalterungen mit den Aussparungen zur Aufnahme und Ausrichtung der Proben

Durch die konvergent zulaufenden Aussparungen wird die Probe beim Auseinanderziehen der Halterungen automatisch zentriert. Mit Hilfe eines durchgehenden Gewindes, das sich in der oberen Halterung (s. Abb. 9-2, rechts) hinter der Probe befindet, können Dickenunterschiede der einzelnen Proben ausgeglichen werden. So wird sichergestellt, dass die Kunststoffschicht zwischen den Metallplättchen der Proben während der Prüfung nie auf einer Kante der Probenhalterung aufliegt. Dadurch werden Kerbwirkungen, die das Ergebnis verfälschen würden, vermieden. Ein schneller Probenwechsel ist mit dieser Einspannung ebenfalls sichergestellt.

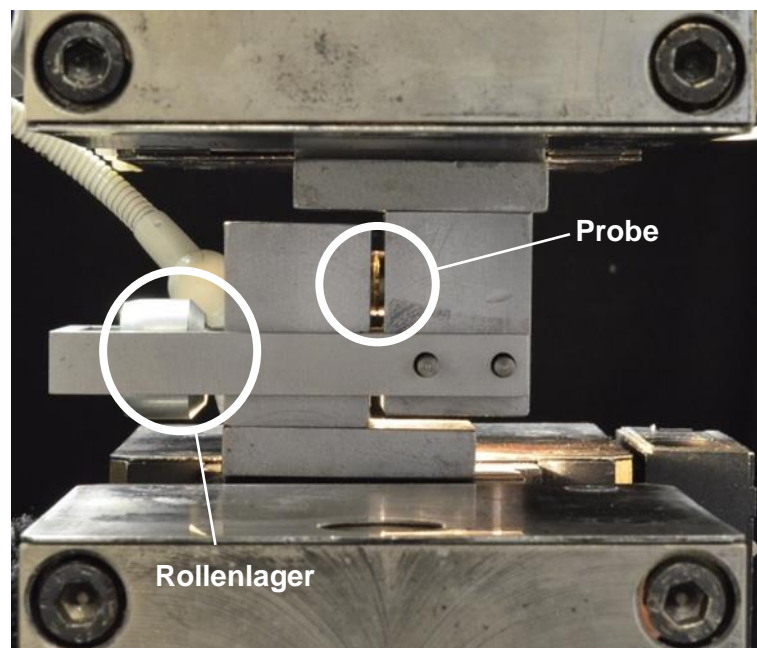


Abb. 9-3: fertige Probenhalterung mit eingebauter Probe

Abb. 9-3 zeigt die fertige Probenhalterung mit bereits eingebauter Probe. Der Bügel um die beiden Halterungen verhindert, dass sich die beiden Spannbacken der Maschine während der Prüfung auseinanderbiegen. Dies würde dazu führen, dass die Probe verkippt und das Moment überlagert. Als Gegenlager im Bügel dient ein Rollenlager, das sich gegen die untere Halterung drückt. Die Rolle minimiert die entstehende Reibung, wodurch der Einfluss auf das Messergebnis so klein wie möglich gehalten wird. Außerdem verhindert das Rollenlager, dass durch die versetzte Krafteinleitung ein undefinierter Spannungszustand entsteht.

9.2 Extruderdüse

Angelehnt an die erprobte „Plättchenapparatur“ [97; 98] des Deutschen Kunststoff-Instituts (DKI), wird außerdem eine Extruderdüse konstruiert, in der Metallplättchen definiert mit Schmelze überströmt werden können. Zusätzlich soll eine Inline Stippendetektion integriert werden, mit der abgelöste Beläge und dadurch der richtige Moment zur Analyse der entstandenen Beläge erkannt werden. Angepasste Heizbänder garantieren, dass die komplette Düse geregelt beheizt werden kann (s. Abb. 9-7). Somit ist sichergestellt, dass die Temperatur sich während eines Laufs nicht verändert.

9.2.1 Plättchenbereich

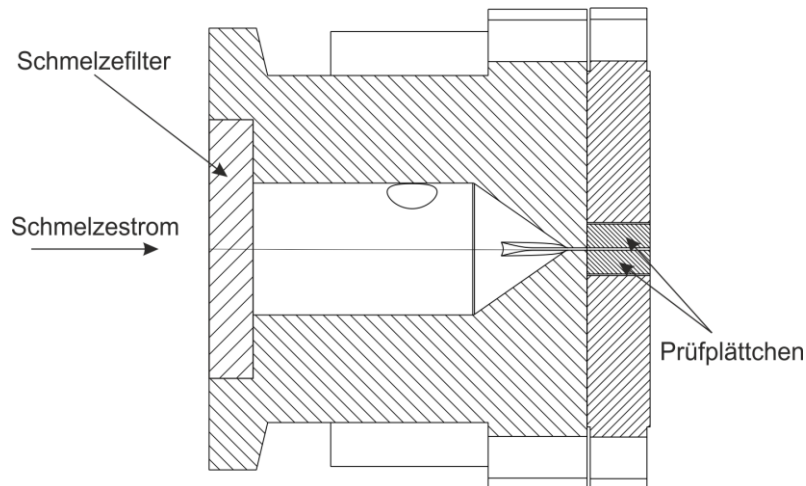


Abb. 9-4: Plättchenbereich in der Schnittdarstellung

Um einen möglichst definierten Kontakt zwischen Schmelze und Stahl zu garantieren, wird die Schmelze, nachdem sie den Extruder verlässt, zunächst durch ein Filterpaket geleitet. Dieses soll die Schmelze von Verunreinigungen und eventuell bis hier entstandenen Stippen befreien. Es wird auf Standardfilter von Spörl oHG mit einer Maschenweite von 30 µm zurückgegriffen, die kommerziell verfügbar sind. Nachdem die Schmelze den Filter passiert hat, folgt der Plättchenbereich (s. Abb. 9-4). Die Schmelze wird dort von einem kreisrunden Fließquerschnitt in den rechteckigen Querschnitt des Prüfspalts überführt.

Dieser Übergang wird so konstruiert, dass sich möglichst wenige Kanten in der Kanalwand befinden, um sogenannte Totzonen zu vermeiden. Außerdem soll so ein homogener Schmelzestrom garantiert werden. Zur Prozessüberwachung können direkt vor der Verjüngung des Fließquerschnitts Druck- und Temperatursensoren eingeschraubt werden.

Der Prüfspalt ist mit einer Höhe von 0,4 mm im Vergleich zum restlichen Fließkanal sehr eng. Dadurch wird dort ein deutlich höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis (ξ) erreicht. ξ dient als Maß dafür, wie hoch der Anteil des Schmelzevolumens ist, der mit der Kanalwand in Berührung kommt - je größer ξ desto größer ist dieser Anteil. Die Berechnung erfolgt nach Gl. 8, wobei U den Umfang des Schmelzekanals, A die projizierte Fläche in Fließrichtung darstellt. Für den Prüfspalt liegt $\xi = 5,2 \text{ mm}^{-1}$ um den Faktor 25 höher als für den davor liegenden Fließkanal mit $\xi = 0,2 \text{ mm}^{-1}$ bei einem Durchmesser von 20 mm.

$$\xi = \frac{U}{A} \quad \text{Gl. 8}$$

Die Plättchen aus dem Probenmaterial sind im Endmaß 10 x 10 x 4 mm groß. Um optimale Dichtheit zu gewährleisten, müssen diese Maße sehr exakt eingehalten werden. Die Schererwärmung im Prüfspalt kann aufgrund des Platzmangels nicht gemessen werden. Da der Durchsatz bei allen Läufen aber gleich groß ist, ist davon auszugehen, dass die Erwärmung immer gleich groß ist und die einzelnen Läufe somit vergleichbar.

Die viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffschmelzen bedingen, dass ein Teil der Energie, die eingebracht wird um die Schmelze zu bewegen, in Wärme umgesetzt wird. Dieser Vorgang wird als Dissipation bezeichnet und sorgt dafür, dass die Schmelze in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit erwärmt wird [99]. Um diese Effekte bei Interpretation der Ergebnisse einordnen zu können, wird für jeweils eine Formmasse von PC und PA die Dissipation abgeschätzt.

$$\Delta T \cong \frac{\Delta p}{\rho \cdot c_p} \quad \text{Gl. 9}$$

mit	ΔT	Temperaturerhöhung
	Δp	Druckverlust
	ρ	Dichte der Schmelze
	c_p	spezifische Wärmekapazität der Schmelze

In erster Näherung kann die Schererwärmung von Kunststoffschmelzen für adiabate Systeme nach Gl. 9 [99] abgeschätzt werden. Extruderdüsen können als adiabat angesehen werden, da der Temperaturunterschied zwischen Schmelze und Werkzeugwand annähernd Null ist.

Um die Temperaturerhöhung im Prüfspalt abschätzen zu können, muss der Druckverlust in diesem Bereich bekannt sein. Dieser kann für einen Fließkanal mit Rechteckquerschnitt nach Gl. 10 [99] berechnet werden.

$$\Delta p = \frac{12 \cdot \dot{V} \cdot \eta \cdot L}{B \cdot H^3} \quad \text{Gl. 10}$$

mit	\dot{V}	Volumenstrom der Schmelze
	η	Viskosität der Schmelze
	L	Fließweglänge im Prüfspalt
	B	Breite des Prüfspalts
	H	Höhe des Prüfspalts

Die Viskosität η von strukturviskosen Medien ist von der Schergeschwindigkeit abhängig, die sich im Strömungskanal einstellt. Diese verläuft bei Kunststoffschmelzen über den Kanalquerschnitt nicht linear. Um trotzdem eine Abschätzung vornehmen zu können bedient man sich der sogenannten repräsentativen Schergeschwindigkeit (s. Gl. 11 [99]).

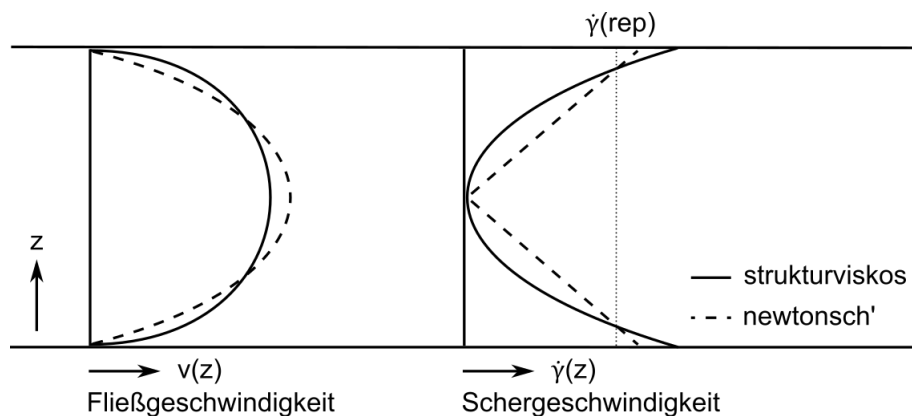


Abb. 9-5: Fließ- und Schergeschwindigkeitsprofile von newton'schen und strukturviskosen Druckströmungen

Vergleicht man die Fließ- und Schergeschwindigkeitsprofile von newton'schen und strukturviskosen Medien über den Fließkanal (vgl. Abb. 9-5), gibt es zwei Stellen in z-Richtung, an denen die Schergeschwindigkeiten beider Medien gleich groß sind. Der Druckverlust newton'scher Medien ist jedoch deutlich einfacher zu berechnen, da deren Viskosität nicht von der Schergeschwindigkeit abhängt. Da der Druckverlust in Fließrichtung auf jedem Fließweg gleich groß sein muss, kann er mit Hilfe der repräsentativen Schergeschwindigkeit auch für strukturviskose Medien nach den newton'schen Formeln, erweitert um einen Geometriefaktor (s. Gl. 11), berechnet werden [99].

$$\dot{\gamma}_{rep} = e_{Rechteck} \frac{6 \cdot \dot{V}}{B \cdot H^3} \quad \text{Gl. 11}$$

mit $\dot{\gamma}_{rep}$ repräsentative Schergeschwindigkeit

$e_{Rechteck}$ Geometriekonstante

Ist $\dot{\gamma}_{rep}$ bekannt, können alle benötigten Stoffdaten zur Berechnung der Schererwärmung aus der Campus Datenbank (PC [100], PA [101]) entnommen werden.

In beiden Fällen ergibt sich eine minimale Schmelzeerwärmung. Die Dissipation sorgt in der Polyamidschmelze für eine Erwärmung von ca. 1,5 K. Die Erwärmung der Polycarbonatschmelze ist mit ca. 3 K etwas höher. Dies ist auf die höhere Viskosität und die geringere Wärmekapazität zurückzuführen.

In beiden Fällen wird die Erwärmung der Schmelze als gering genug erachtet, um keinen Effekt auf die Vorgänge in der Grenzfläche Schmelze/Stahloberfläche zu haben. Auch ein verstärkter thermischer Abbau des Polymers ist dadurch nicht zu erwarten. Trotz der sehr geringen Kanalhöhe von 0,4 mm muss bei der Interpretation der Ergebnisse nicht auf die Schererwärmung der Schmelze im Prüfspalt eingegangen werden.

9.2.2 Detektorplatte

Um mit den nachfolgenden Detektoren verlässliche Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, die Höhe des Fließkanals auf 3 mm zu erweitern. Dazu dient der divergente Abschnitt direkt am Eintritt der Detektorplatte (vgl. Abb. 9-6., Bereich 1). In Bereich zwei können erneut Druck- und Temperatursensoren zur Prozessüberwachung positioniert werden.

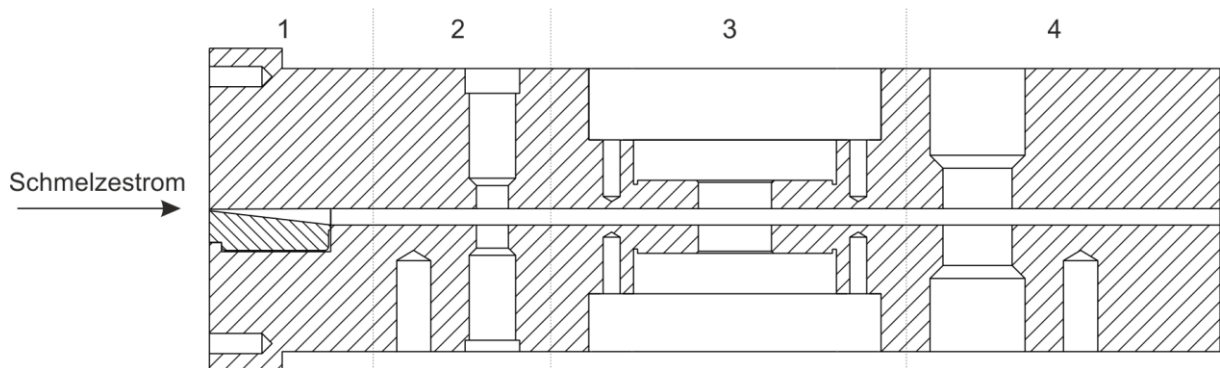


Abb. 9-6: Detektorplatte in der Schnittdarstellung

In Bereich drei folgt die Aufnahme der Lichtstreuungssensorik als erster Teil der Stippendetektion (s. Kapitel 8.3). Mit Hilfe eines Halterings werden die Saphirfenster fixiert und schließen übergangslos mit der Kanalwand ab, um Totzonen zu vermeiden. Im Bereich vier folgen als letztes die Ultraschallsensoren. Sie werden ähnlich wie Druck- und Temperatursensoren eingeschraubt und dichten mit Hilfe der 45°-Fase selbständig ab.

9.2.3 Zusammenbau

Um eine homogene Schmelze sicherzustellen, ist es notwendig die komplette Düse auf einem konstanten Temperaturniveau zu halten. Dazu sind speziell an die Geometrie der Düse angepasste Heizbänder gefertigt worden (s. Abb. 9-7). Damit werden Temperaturschwankungen im Schmelzekanal vermieden.

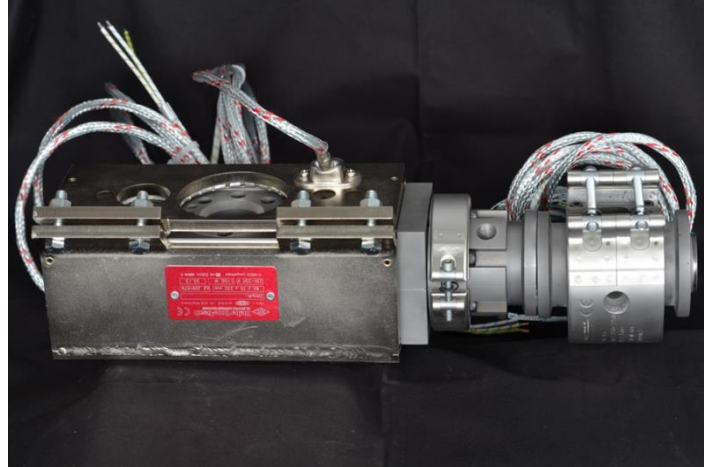


Abb. 9-7: fertige Extruderdüse mit speziell gefertigten Heizbändern

10 Aufklärung der Wechselwirkungen in der Grenzfläche Polymerschmelze/Stahl

Die in Kapitel 7 und 8 dargelegten Methoden werden nun systematisch angewandt um damit die Entstehung der Beläge auf Stahloberflächen aufzuklären. Abb. 10-1 stellt die Zusammenhänge dar und zeigt, welche Ziele mit der Anwendung der verschiedenen Methoden verfolgt werden.

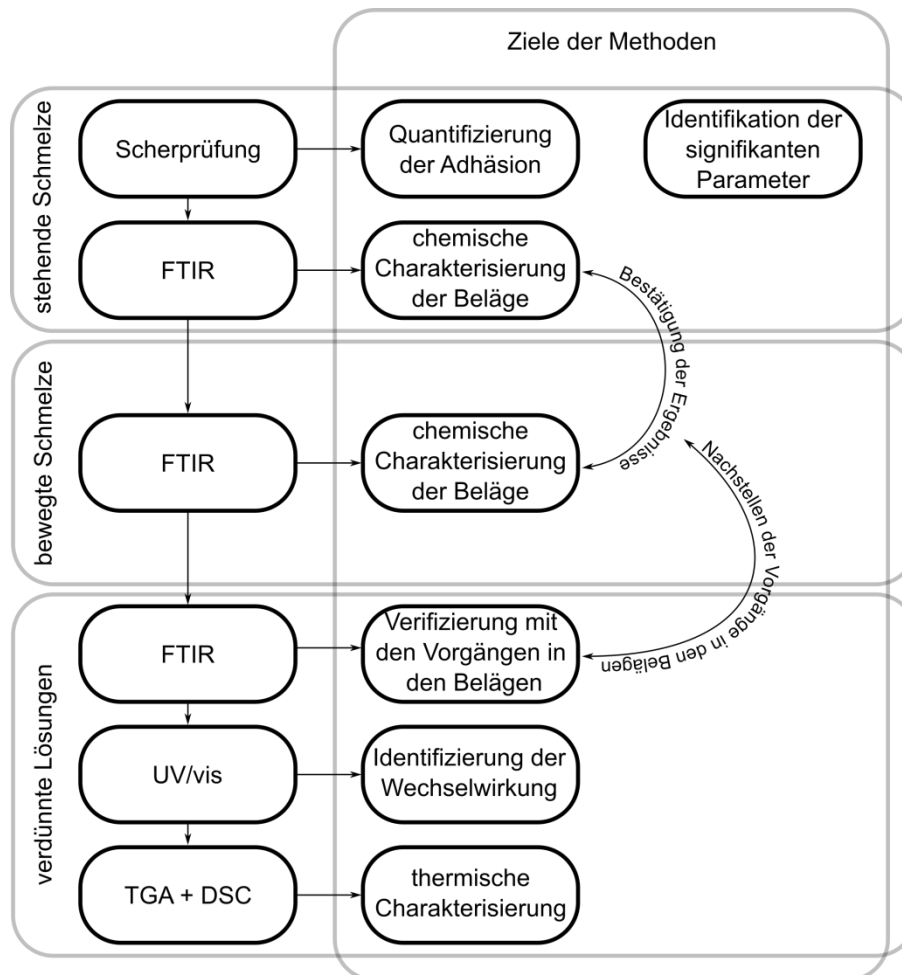


Abb. 10-1: Systematischer Zusammenhang der angewandten Methoden

Die Übertragbarkeit zwischen den übergeordneten Blöcken stehende Schmelze, bewegte Schmelze und verdünnte Lösungen wird durch die Aufnahme von FTIR-Spektren überprüft. Mit Hilfe dieser Methode kann überprüft werden, ob die Wechselwirkungen unter stehender und bewegter Schmelze, die die Belagbildung auslösen, in allen Fällen zur gleichen Veränderung am Polymer führen. Später wird mit der gleichen Methode überprüft, ob diese Wechselwirkungen auch in verdünnten Lösungen stattfinden.

10.1 Gefügeuntersuchungen am Stahl

Es ist anzunehmen, dass die Wechselwirkungen zwischen der Kunststoffschmelze und dem Stahl von der jeweils lokal vorliegenden Gefügestruktur abhängen. Daher muss zunächst sichergestellt werden, dass sich das Gefüge im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht verändert. Dies hätte zur Folge, dass sich die abgeleiteten Ergebnisse zwischen unterschiedlich hergestellten Proben nur schwer vergleichen lassen. Zwar ist aufgrund der maximal vorherrschenden Temperatur von 320 °C zu erwarten, dass sich das Gefüge nicht maßgeblich verändert, es ist aber zur verlässlichen Interpretation der weiteren Ergebnisse sicherzustellen.

Die Gefügestruktur von Stahl ist vor allem von dessen thermischer Vorgeschichte abhängig. Die wichtigste Größe ist dabei die Abkühlgeschwindigkeit, da dadurch das Kristallwachstum maßgeblich beeinflusst wird [43]. Anhand der Versuchspläne für die Betrachtungen in den Kapiteln 10.2 und 10.3 werden vorab Proben hergestellt, indem die Temperaturverläufe, denen der Stahl im Rahmen der Untersuchungen ausgesetzt wird, nachgestellt und diese hinsichtlich ihres Gefügezustandes untersucht werden. Die Betrachtung des Querschliffs mit Hilfe von REM/EDX zeigt, dass in allen Proben die gleiche Gefügestruktur vorherrscht. Somit sind Proben die mit verschiedenen Parameterkombinationen hergestellt werden bezüglich des Substratgefüges untereinander vergleichbar.

10.2 Kontakt: stehende Schmelze - Stahl

Zur systematischen Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Kunststoffschmelzen und Stahloberflächen wird zunächst eine Methodik angewandt, die einen definierten Kontakt von Kunststoffschmelze und Stahloberfläche ermöglicht (s. Kapitel 7.1). Da die Belagbildung immer mit einer Adhäsion einhergehen muss, wird die maximale Haftkraft zwischen erkalteter Formmasse und Stahloberfläche als Zielgröße zur Auswertung definiert. Diese wird im Rahmen von Scherprüfungen (vgl. Kapitel 8.1) bestimmt.

Des Weiteren erfolgen FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Beläge, aufgrund der verbleibenden Schichtdicken, unter streifend einfallendem Licht mit Hilfe des SmartSAGA® Einsatzes (vgl. Kapitel 8.2). Ziel dieser Untersuchung ist es, Informationen über die Zusammensetzung der Beläge zu erhalten.

10.2.1 Systematik

Um möglichst viele Informationen zu erhalten, wird für beide Formmassen ein statistischer vollfaktorieller Versuchsplan (s. Anhang II) aufgestellt. Untersucht werden der Einfluss von Presszeit, Presstemperatur und der - je nach Polymer - entsprechenden Additivierung. Für PC

kann außerdem der Einfluss der molaren Masse untersucht werden. Die Effekte der einzelnen Parameter auf die Maximalkraft werden im Anschluss mit statistischen Mitteln hinsichtlich ihrer Signifikanz beurteilt werden. Detaillierte Informationen über die Auswertungen finden sich in [102] speziell in den Kapiteln 6 und 7.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass zweistufige vollfaktorielle Versuchspläne nur Schlussfolgerungen innerhalb des gewählten Prozessfensters (Temperaturbereich, Pressdauer usw.) zulassen. Außerdem sind mit jeweils zwei Einstellungen je Parameter Zusammenhänge nur linear abbildbar. In diesem Teil der Arbeit sollen jedoch systematisch erste Erkenntnisse bezüglich der Signifikanz verschiedener Parameter auf die Adhäsion ermittelt werden. Deshalb reicht es aus, zweistufige Versuchspläne heranzuziehen.

10.2.2 Quantifizierung der Adhäsion in der Scherprüfung

In Abb. 10-2 ist eine Übersicht der ermittelten Maximalkräfte aus den Scherprüfungen für PC dargestellt. Die zugehörigen Kraft-Weg-Kurven zu den Einzelmessungen finden sich im Anhang III.I.

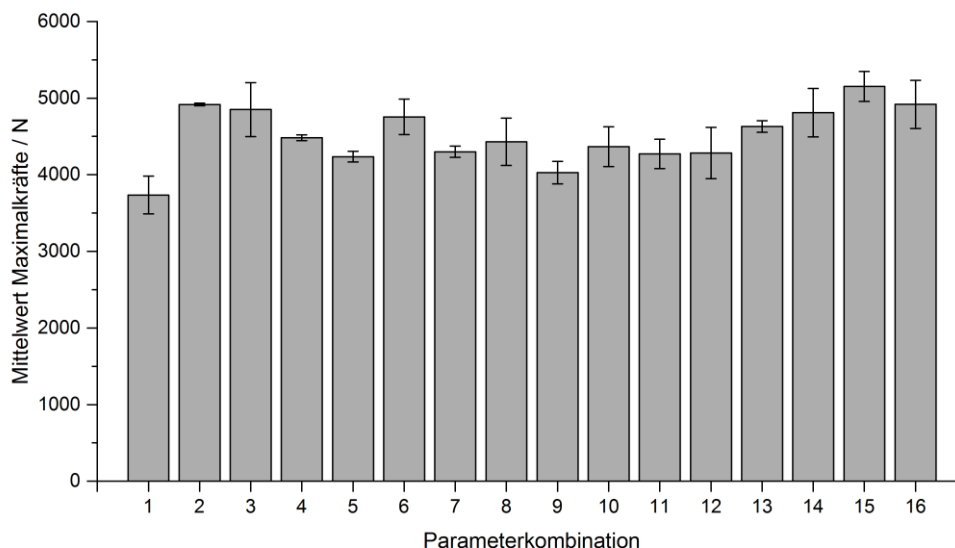


Abb. 10-2: Mittelwerte der Maximalkraft aus den Scherprüfungen mit Polycarbonat

Es zeigt sich, dass die Maximalkräfte bei fast allen Parameterkombinationen in einem Bereich zwischen 4000 und 5000 N liegen. Mit Hilfe der in [102] dargelegten Algorithmen können die Effekte der einzelnen Parameter sowie alle möglicherweise vorhandenen Wechselwirkungen ermittelt und hinsichtlich deren statistischer Signifikanz beurteilt werden. In Abb. 10-3 sind die normierten Effekte, die aus den Ergebnissen der Scherprüfungen berechnet werden können, dargestellt. Außerdem sind die Breiten der Vertrauensbereiche (α) markiert.

Zum Beispiel bedeutet $\alpha = 0,95$, dass ein Effekt zu 95% signifikant ist, wenn der normierte Effekt größer ist, als die entsprechende Breite des Vertrauensbereichs.

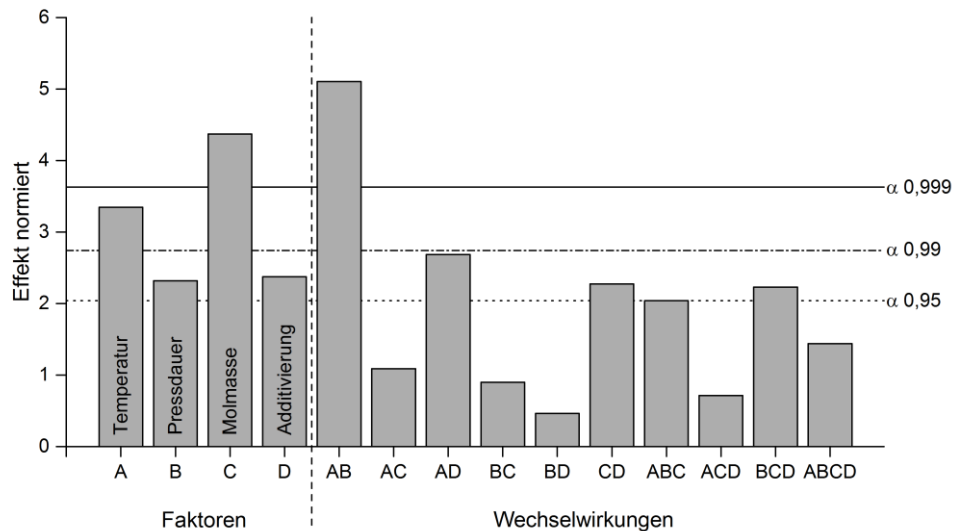


Abb. 10-3: Paretodiagramm der Faktoren und Wechselwirkungen für Polycarbonat

Da die Streuungen der einzelnen Messreihen im Einzelfall variieren, werden ab hier nur Effekte betrachtet, die eine Signifikanz von mindestens 99,9% aufweisen. Gemäß Abb. 10-3 trifft dies für den Effekt der Molmasse sowie der Wechselwirkung zwischen Presstemperatur und Pressdauer zu. Diese sind in Abb. 10-4 genauer dargestellt. Da für jeden Parameter zwei Einstellungen im Versuchsplan auftauchen, können hier nur lineare Zusammenhänge abgebildet werden. Die gestrichelten Linien in Abb. 10-4 dienen daher vielmehr dazu, den ermittelten Effekt deutlich zu machen. Es gilt aber bei allen weiteren Betrachtungen zu bedenken, dass nicht zwingend lineare Zusammenhänge bestehen.

Es zeigt sich, dass mit steigender Molmasse die Adhäsion steigt (vgl. Abb. 10-4, links). Dies widerspricht den Zusammenhängen, die Andrienko et. al. in [20] beobachteten. Zurückgeführt wird dies von Andrienko darauf, dass bei kleineren Molekülen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Kettenende an die Metalloberfläche adsorbiert, größer ist und dass sie besser zur Stahloberfläche migrieren können als längere Moleküle. Voraussetzung dafür ist die Annahme, dass nur die Kettenenden adsorbieren, was bereits in [17] von Delle et. al. auf Grundlage von quantenmechanischen Berechnungen postuliert wurde. Dies gilt aber nur für ideal glatte Oberflächen. Dieselbe Arbeitsgruppe stellte in [18] fest, dass auf nicht ideal glatten Oberflächen auch Segmente aus der Kettenmitte adsorbieren können. Dies bedeutet, dass mit der Molekülgröße die Wahrscheinlichkeit steigt, dass ein Kettensegment adsorbiert, weil mehr adsorbierende Gruppen vorhanden sind. Außerdem sind längere Moleküle eher in der Lage,

mit den Polymermolekülen aus der Umgebung zu verschlaufen. Dies ist die Voraussetzung für hohe Verbundfestigkeiten, da nicht nur Adhäsion zur Stahlseite hergestellt werden muss, sondern auch zur Schmelze. Da bei technischen Oberflächen, wie sie hier zum Einsatz kommen, nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Oberflächen ideal glatt sind, decken sich die Beobachtungen mit dem Stand der Forschung.

Die Wechselwirkung von Presszeit und Presstemperatur ist in Abb. 10-4 (rechts) dargestellt. Bei einer Presstemperatur von 280 °C steigt die Adhäsion mit der Presszeit deutlich an. Größere thermische Belastung des Materials führt zu stärkerer thermischer Abbau. Für sich allein betrachtet kann diese Beobachtung zu dem Schluss führen, dass die Adhäsion der Formmasse am Stahl mit der thermischen Belastung des Materials zunimmt.

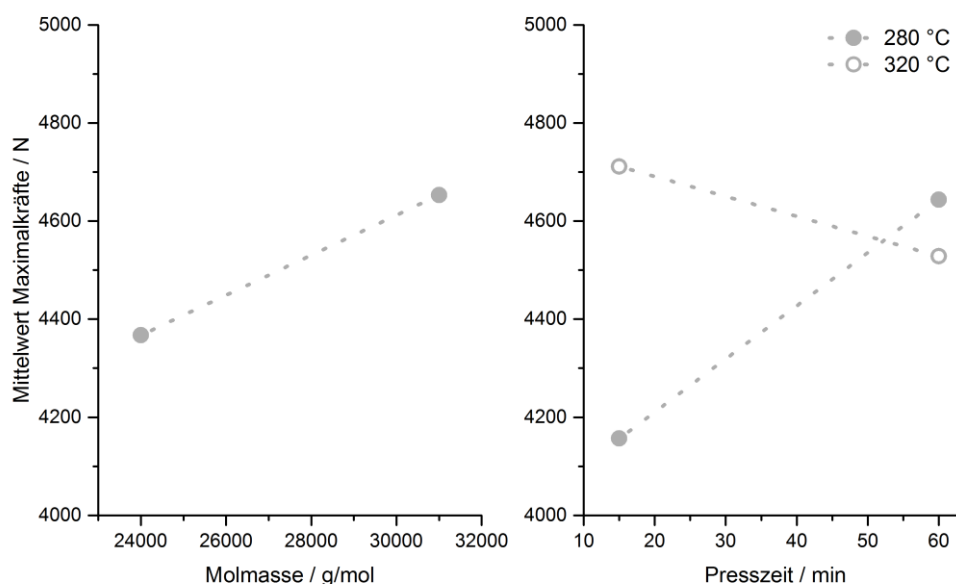


Abb. 10-4: Effektdiagramme ($\alpha > 0,999$) für PC. Links: Effekt der Molmasse (C); rechts: Effekt der Wechselwirkung Temperatur/Presszeit (AB)

Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass dieser Effekt bei einer Presstemperatur von 320 °C nicht zu beobachten ist. Auch wird in [76] gezeigt, dass der thermooxidative Abbau von Polycarbonat bei Verarbeitungstemperaturen von bis zu 320 °C - Einhaltung der Grenzwerte bezüglich der Restfeuchte vorausgesetzt - nicht kritisch ist. Thermischer Abbau des Polymers würde sich auf die gesamte Formmasse im Presswerkzeug auswirken. Dies würde zur Versprödung des Polycarbonats führen und sich in einer Gelbfärbung äußern. Beides kann nicht beobachtet werden. Vielmehr scheint es sich um einen anderen, thermisch beeinflussbaren Zusammenhang, der die Adhäsion begünstigt, zu handeln. Möglich sind zum Beispiel Diffusionsvorgänge oder die Schmelzeviskosität.

Unter Verwendung derselben statistischen Methoden werden auch die Polyamidformmassen untersucht. Abb. 10-5 zeigt die Mittelwerte der Maximalkräfte aus den

durchgeführten Scherprüfungen (Kraft-Weg-Kurven s. Anhang III.II). Besonders auffällig sind dabei die Parameterkombinationen 6 und 8. Hier war die Adhäsion so gering, dass die Proben bereits vor der Prüfung zerbrochen sind.

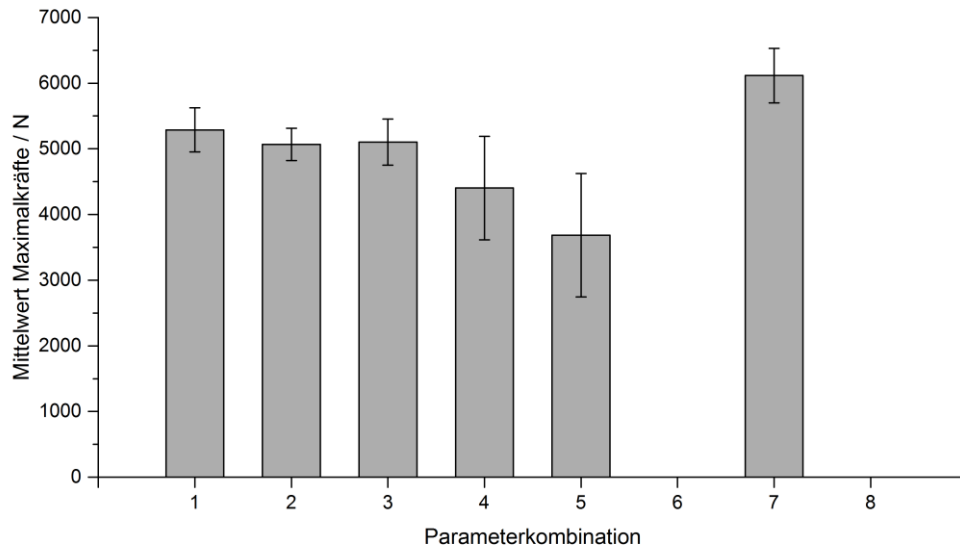


Abb. 10-5: Mittelwerte der Maximalkraft aus den Scherprüfungen mit Polyamid

In allen Fällen bleibt ein Belag auf den Plättchen zurück (s. Abb. 10-6) der in Kapitel 10.2.3 weitergehend untersucht wird. Diese Beobachtung zeigt jedoch, dass Adhäsion und Belagbildung nicht gleichzusetzen sind. In der Literatur finden sich Hinweise, dass der Zusammenhang zwischen der Adsorption von Polymermolekülen auf festen Oberflächen und der Adhäsion des Kunststoffes nicht direkt gegeben ist [77].



Abb. 10-6: Bruchbild nach einem Pressversuch nach Parametersatz 6 mit PA. Der Belag auf der Stahloberfläche ist deutlich zu erkennen

Der Bruch erfolgt nicht exakt in der Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat, sondern es kommt immer zu einem Bruch, bei dem eine sehr dünne Schicht auf dem Substrat zurück bleibt, was für Kunststoff-Metall-Verbunde üblich ist [103]. Ob es sich dabei um einen klassischen Kohäsivbruch handelt, der innerhalb der Formmasse erfolgt oder ob sich auf dem

Stahl eine dritte Schicht aus veränderten Formmassenbestandteilen ausbildet, kann zu diesem Zeitpunkt hier noch nicht aufgeklärt werden. Gegen einen klassischen Kohäsivbruch sprechen die Verläufe der Kraft-Weg-Kurven. Wie bereits in 7.1 erwähnt, ist bei einem Kohäsivbruch der verwendeten Formmassen unter den vorliegenden Bedingungen ein zähes Werkstoffverhalten zu erwarten [104].

Die statistische Auswertung dieser Daten zeigt, dass für Polyamid mehrere Effekte signifikant sind (s. Abb. 10-7): Die beiden Faktoren Temperatur und Additivierung sowie deren Wechselwirkung. Das bedeutet, dass diese Faktoren nicht für sich alleine betrachtet werden dürfen, sondern immer als Wechselwirkung zu interpretieren sind. Außerdem liegt die Wechselwirkung von Pressdauer und Additivierung (BC) innerhalb des 99,9%igen Vertrauensbereichs.

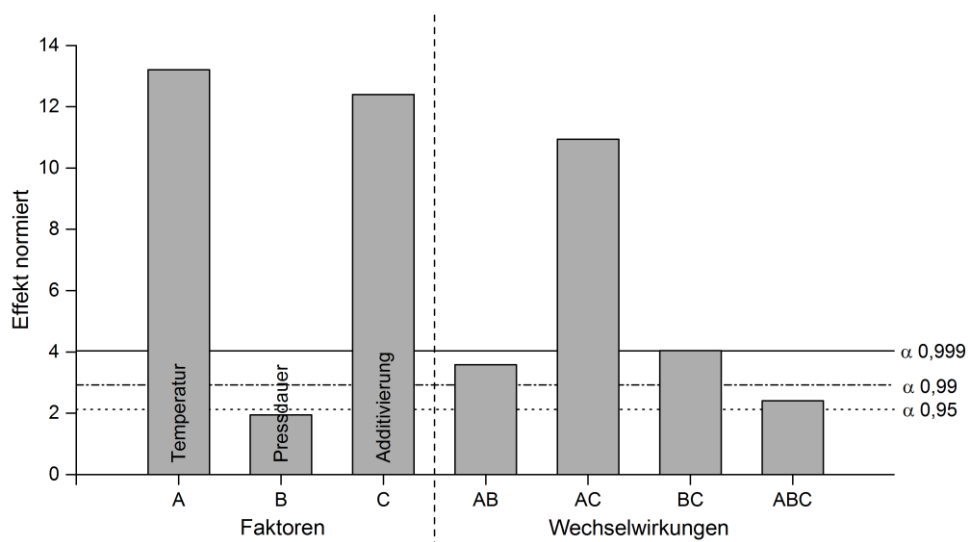


Abb. 10-7: Paretodiagramm der Faktoren und Wechselwirkungen für Polyamid

Die Effekte der beiden signifikanten Wechselwirkungen sind in Abb. 10-8 dargestellt. Wie bei den Auswertungen für die PC Formmassen kann auch hier nicht zwingend ein linearer Zusammenhang vorausgesetzt werden. Die gestrichelten Linien sollen erneut lediglich die Effekte deutlicher darstellen. Die beiden auffälligen Parameterkombinationen 6 und 8 (s. Abb. 10-5) sind mit additiver Formmasse und bei 280 °C durchgeführt worden. Dies ist auch deutlich im entsprechenden Effektdiagramm (s. Abb. 10-8, links) zu erkennen. Alle anderen Parameterkombinationen erzielen, bezüglich dieser Faktoren, ähnlich hohe Maximalkräfte.

Der große Effekt der Wechselwirkung von Additivierung und Presstemperatur zeigt sich im Effektdiagramm der zweiten Wechselwirkung (s. Abb. 10-8, rechts). Die Maximalkräfte der Parameterkombinationen mit Additivierung liegen im Mittel deutlich unterhalb derer ohne

Additivierung. Die eigentliche Wechselwirkung von Presszeit und Additivierung zeigt sich jedoch darin, dass die Maximalkräfte bei additiver Formmasse mit steigender Presszeit steigen, wohingegen sie sich bei fehlender Additivierung kaum verändern.

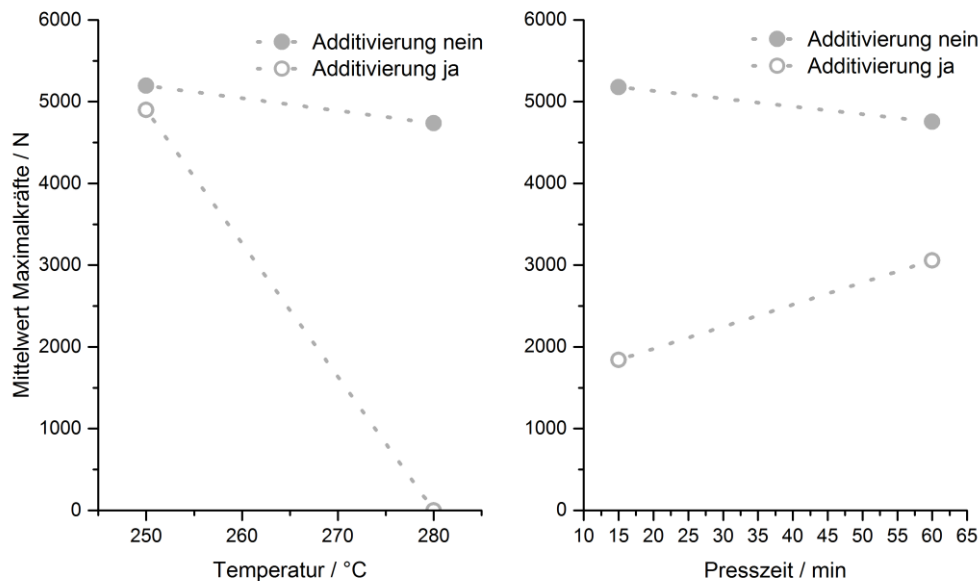


Abb. 10-8: Effektdiagramme ($\alpha > 0,999$) für PA, links: Wechselwirkung von Temperatur und Additivierung (AC); rechts: Wechselwirkung von Presszeit und Additivierung (BC)

Die Untersuchungen der Haftkräfte lässt somit den Schluss zu, dass die Adhäsion erkalteter Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen nicht nur von den eingesetzten Materialien abhängt, sondern auch durch Prozessparameter beeinflussbar ist. Somit ist es für den Verarbeiter möglich, die Adhäsion für eine gegebene Kombination aus Werkzeug und Formmasse durch geschickte Variation der Parameter zu minimieren. Tabelle 4 zeigt die Zusammenhänge die aufgrund der bis hier durchgeführten Untersuchungen abgeleitet werden können. Ausgehend von den Effektdiagrammen für PC und PA (vgl. Abb. 10-4 bzw. Abb. 10-8) können jeweils für minimale und maximale Adhäsion Parameterstufen benannt werden. Auffällig ist, dass für alle Kombinationen eine kurze Presszeit identifiziert wird. Zunächst könnte also vermutet werden, dass die Presszeit keinen Einfluss auf die Adhäsion hat. Dass sie dies aber doch hat, zeigen die Paretodiagramme (s. Abb. 10-3 und Abb. 10-7). Erklärt werden kann dieses Ergebnis dadurch, dass die Presszeit als Wechselwirkung und nicht als alleiniger Faktor signifikant ist. Dadurch ist der Effekt der Presszeit von der Parameterstufe des zweiten an der Wechselwirkung beteiligten Parameters abhängig. Dies findet sich in Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Erkenntnisse nach der Quantifizierung der Adhäsion

Form- masse	Parameter	Adhäsion minimal	Adhäsion maximal
PC	Temperatur	niedrig	hoch
	Zeit	kurz	kurz
	Molmasse	niedrig	hoch
PA	Temperatur	hoch	niedrig
	Zeit	kurz	kurz
	Additivierung	ja	nein

Zum Beispiel zeigt PC bei hoher Temperatur maximale Haftung, während PA die maximale Haftung bei niedriger Prozesstemperatur entwickelt. Hinzu kommen die identifizierten Wechselwirkungen, die keine Festlegung bezüglich der Tendenzen der beteiligten Parameter zulassen, da sich Effekte teilweise umkehren. Es zeigt sich außerdem, dass sich Adhäsion allein durch Anpassung von Parametern nicht vollständig vermeiden, sondern im besten Fall verringern lässt.

Weiterhin wird deutlich, dass schwache Adhäsion nicht mit weniger Belagbildung einhergehen muss (s. flammgeschütztes Polyamid). Der Bruch erfolgt, entgegen der anfänglichen Vermutung aufgrund der Kraft-Weg-Kurven (vgl. Abb. 8-1), nicht in der Grenzschicht zwischen Formmasse und Stahloberfläche. Es bleibt immer eine dünne Schicht, die sich aus der Schmelze auf der Stahloberfläche abscheidet. Es gilt, zu klären, ob diese Schicht aus einem oder mehreren der ursprünglichen Bestandteile der Schmelze besteht oder sich chemisch davon unterscheidet. Denkbar sind zum Beispiel Oxidationsvorgänge, Kettenabbau oder andere chemische Mechanismen, die in der Grenzfläche ablaufen. Im folgenden Kapitel wird dies nun mit Hilfe der FTIR Spektroskopie systematisch betrachtet.

10.2.3 FTIR-Spektroskopie

Da die Proben in der Scherprüfung aufgebrochen werden, ist die ehemalige Grenzfläche Schmelze/Metall für Analytik zugänglich. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (vgl. Kapitel 8.2) soll untersucht werden, ob sich die Beläge auf den Stahloberflächen auf molekularer Ebene von den eingesetzten Formmassen unterscheiden und ob diese Veränderungen von den jeweiligen Prozessparametern abhängen.

In Tabelle 5 sind die markanten Banden des Polycarbonatspektrums den jeweiligen Schwingungen zugeordnet. C-O Bindungen kommen im PC-Molekül in unterschiedlichen

Regionen vor (vgl. Abb. 6-1). Diese unterscheiden sich bezüglich ihrer Bindungsenergie (vgl. [105]), was nach Gl. 5 zur Absorption bei einer anderen Wellenzahl führt. Des Weiteren sind die Bindungen zu unterschiedlichen Schwingungsmoden fähig, was ebenfalls andere Absorptionsbanden zur Folge hat.

Tabelle 5: Zuordnung der markanten Banden des Polycarbonatspektrums zu den jeweiligen Schwingungen

Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingung
829	C-H Streckschwingung (aromatisch) [105]
1014	C-O Streckschwingung am Aromaten [106]
1079	C-C-C Deformationsschwingung (aromatisch) [106]
1159	O-C-O symmetrische Streckschwingung [107; 106]
1186	C-O Streckschwingung [107]
1219	O-C-O asymmetrische Streckschwingung [107; 106]
1504	C-C Streckschwingung (aromatisch) [108]
1770	C=O Streckschwingung [105]

Zur besseren Übersicht sind die in Tabelle 5 getroffenen Zuordnungen in Abb. 10-9 im Spektrum der Polycarbonatformmasse eingetragen. Die Unterschiede in den Spektren der vier verwendeten Formmassen sind so gering, dass diese hier nicht ins Gewicht fallen. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird in allen Vergleichen das - in Abb. 10-9 gezeigte - Spektrum als Referenz verwendet. Spätere Messungen an den dünnen Belägen zeigen deutlich geringere absolute Absorptionswerte, deshalb werden von Beginn an alle Spektren normiert dargestellt. Die Banden bei 829 bzw. 1504 cm^{-1} repräsentieren die aromatischen Ringe in der Struktur des Polycarbonats, während die restlichen Banden im dargestellten Bereich die Carbonateinheit repräsentieren. Es ist zu erwarten, dass sich Wechselwirkungen mit der Molekülumgebung in eben diesen Banden widerspiegeln, je nachdem welche Region an der Wechselwirkung beteiligt ist.

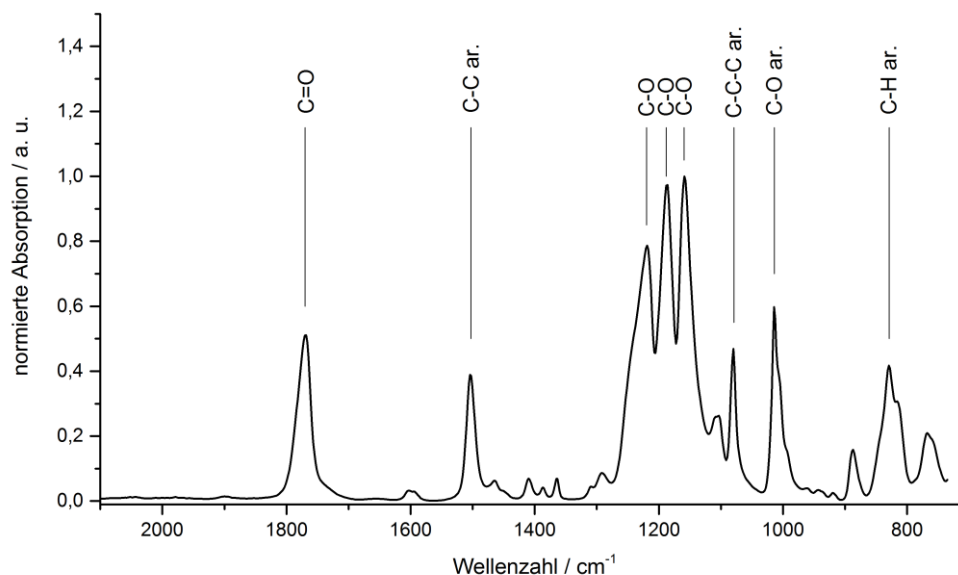


Abb. 10-9: Zuordnung der Banden im FTIR Spektrum der PC-Formmassen zur entsprechenden Molekülregion (Bandenzuordnung aus [105–108])

Zunächst werden in Abb. 10-10 Spektren gezeigt, die von Belägen aus unterschiedlichen Parameterkombinationen aufgenommen worden sind. Der Übersichtlichkeit wegen sind hier nur vier der insgesamt 16 realisierten Parameterkombinationen dargestellt. Die Auswahl erfolgt dabei so, dass jeder Parameter bei jeweils einer dargestellten Realisierung auf der niedrigen Stufe ist. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die verglichenen Parameterkombinationen in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: In Abb. 10-10 verglichene Parameterkombinationen

	Presstemperatur	Pressdauer	Molmasse	Additivierung
12	320 °C	60 min	24.000 g/mol	ja
14	320 °C	15 min	31.000 g/mol	ja
15	280 °C	60 min	31.000 g/mol	ja
16	320 °C	60 min	31.000 g/mol	nein

Auf diese Weise soll überprüft werden, ob eine Variation einzelner Parameter einen direkten Einfluss auf das Spektrum, bzw. die Änderungen im Spektrum verglichen mit der PC-Referenz, hat.

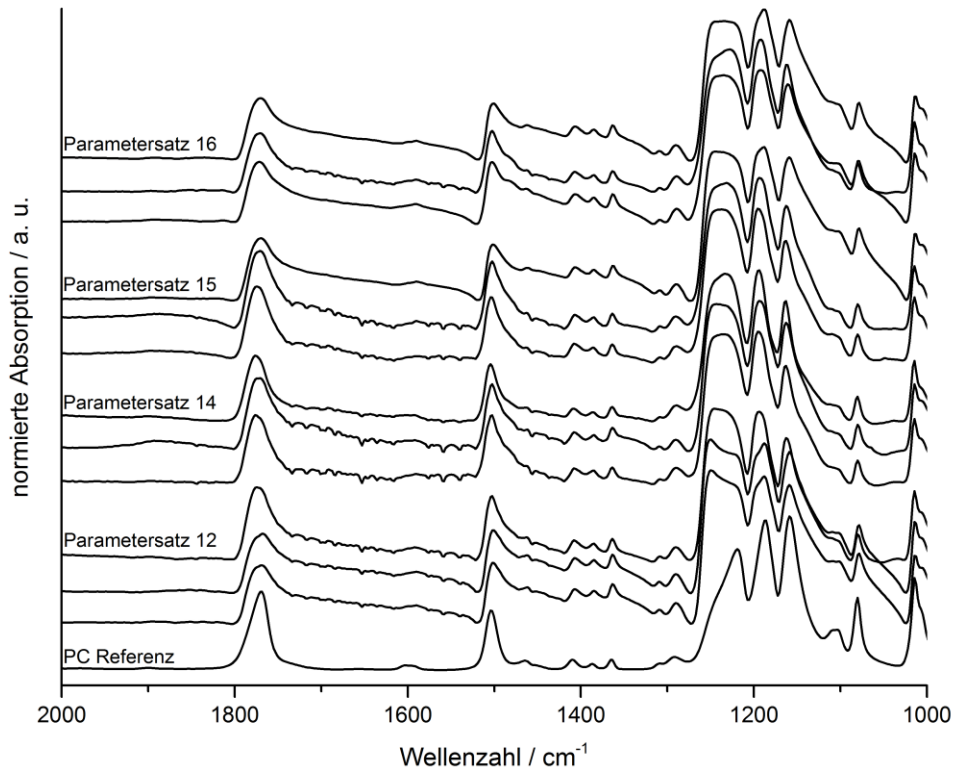


Abb. 10-10: FTIR-Belagspektren bei unterschiedlichen Parameterkombinationen aus dem PC Versuchsplan, jeweils drei Realisierungen pro Kombination

Vergleicht man die einzelnen Spektren in Abb. 10-10 mit dem unten dargestellten Referenzspektrum zeigt sich, dass die größten Unterschiede im Bandentriplett um 1200 cm^{-1} auftreten. Besonders die linke dieser drei Banden (bei 1218 cm^{-1}) ist stark verbreitert. Diese Veränderungen treten bei allen hier dargestellten Spektren auf. Einzelne Spektren (Parametersatz 12) zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei 1250 cm^{-1} . Bei anderen Spektren ist diese Bande ebenfalls für die Verbreiterung verantwortlich, wächst aber nicht im gleichen Maß, sondern bleibt etwas kleiner.

Die anderen beiden Banden des Triplets zeigen eine Verbreiterung in Richtung höherer Wellenzahlen. Teilweise ist dies so stark ausgeprägt, dass die gesamte Bande etwas nach links verschoben wird. Dieser Effekt ist bei der mittleren Bande des Triplets stärker ausgeprägt als bei der rechten Bande.

Auch die Bande um 1500 cm^{-1} scheint sich in Richtung kleinerer Wellenzahlen etwas zu verbreitern. Gleiches gilt für die Bande bei 1770 cm^{-1} .

Die genauere Interpretation dieser Veränderungen erfolgt im Anschluss. Hier kann jedoch festgehalten werden, dass die Veränderung der Pressparameter keinen Einfluss auf die Veränderungen im Spektrum hat. Zwar zeigen sich die Veränderungen in den einzelnen Spektren nicht immer mit exakt der gleichen Intensität, die neu entstehenden Maxima finden

sich aber immer bei der gleichen Wellenzahl. Diese Veränderungen können auch nicht durch die Variation eines Parameters unterbunden werden.

Zwei Belagspektren soll nun stellvertretend detaillierter diskutiert werden. In Abb. 10-11 sind diese Spektren sowie das Referenzspektrum der Formmasse dargestellt. Zum einen handelt es sich dabei um ein Spektrum das nach Parametersatz 12 hergestellt ist und auch schon in Abb. 10-10 zu sehen ist. Es repräsentiert die Veränderungen die in der Regel in den Spektren der Beläge zu finden sind. Außerdem ist ein Spektrum nach Parametersatz zwei dargestellt. Dies zeigt neben den bereits bekannten Veränderungen im Triplett um 1200 cm^{-1} weiter Auffälligkeiten die im Anschluss diskutiert werden.

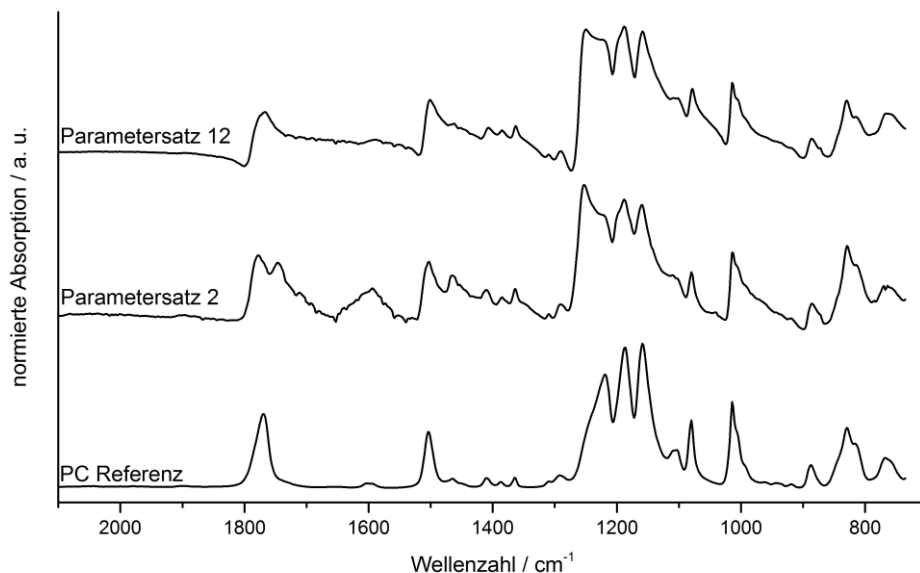


Abb. 10-11: Vergleich des Polycarbonatspektrums mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen

Es ist zu erkennen, dass weite Teile des Spektrums kaum Veränderungen aufweisen. Dies legt zunächst nahe, dass kein Umbau der chemischen Struktur des Polymermoleküls zu vermuten ist. Weitergehende Untersuchungen konnten zeigen, dass PC-Moleküle, die in dünnen Schichten auf einer Stahloberfläche abgeschieden und erhitzt werden, keine Veränderungen am Polymermolekül selbst zeigen [28]. Dies bestätigte sich auch für alle Beläge, die im Rahmen dieser Arbeit generiert wurden [109].

Zum besseren Vergleich der Belagspektren mit der Referenz ist in Abb. 10-12 das Differenzspektrum (Belagspektrum - Referenzspektrum) des Belags aus Parametersatz 12 dargestellt.

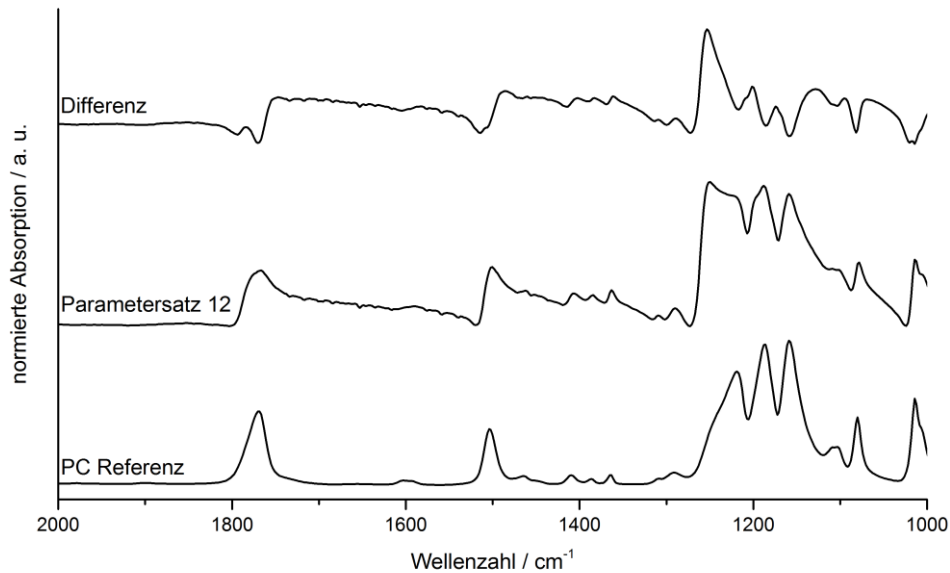


Abb. 10-12: Differenzspektrum der PC Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 12)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die größten Unterschiede bei der linken C–O-Bande bei 1250 cm^{-1} auftreten. Auch die Verschiebung der beiden anderen Banden des Triplets zu höheren Wellenzahlen ist zu erkennen. Diese fallen aber deutlich geringer aus. Der Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} zeigt im Differenzspektrum kaum Ausschläge, liegt aber beinahe konstant auf leicht erhöhtem Niveau. Dies deutet darauf hin, dass es sich diese Unterschiede auf die Basislinienkorrektur zurückführen lassen. Gleiches gilt für den Bereich zwischen den Banden bei 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} .

Der Ausschlag um 1770 cm^{-1} im Differenzspektrum zeigt, dass die Bande im Belag einer Veränderung unterliegt. Von links kommend fällt das Differenzspektrum zunächst ab, steigt dann wieder etwas an, um danach wieder weiter zu fallen bis zum Maximum der Bande im Referenzspektrum bei 1770 cm^{-1} . Dies ist dadurch zu erklären, dass die Steigung der Bande im Belagspektrum sich links des Maximums bei 1778 cm^{-1} ändert. Die Bande flacht vor Erreichen des Maximums ab. Im Bereich der Bande entsteht demnach eine zweite Bande, die für die Änderung der Steigung verantwortlich ist.

Betrachtet man – wieder von links kommend – die Bande bei 1500 cm^{-1} , so zeigt sich im Differenzspektrum auch hier zunächst ein geringer Abfall. Die Bande im Referenzspektrum beginnt also bereits bei höheren Wellenzahlen als das Belagspektrum. Betrachtet man zusätzlich die Maxima der Banden in den Originalspektren zeigt sich, dass die Bande im Belag geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die aromatische C–C Ringschwingung wird also durch die Vorgänge in der Grenzschicht ebenfalls geringfügig beeinträchtigt.

Am deutlichsten sichtbar werden die Veränderungen jedoch an den Banden, die durch die organische Carbonatgruppe, genauer gesagt an den darin enthaltenen C–O und C=O Bindungen verursacht werden.

Abb. 10-13 zeigt in gleicher Weise vergleichend das PC-Referenzspektrum, ein Belagspektrum aus Parametersatz 2 und das aus den beiden resultierende Differenzspektrum. Das Belagspektrum ist auffällig, da sich hier besonders intensive Veränderungen zeigen. Die anderen Spektren, die aus diesem Parametersatz generiert worden sind, zeigen diese Veränderungen nicht im gleichen Ausmaß. Ein Zusammenhang mit den Parametern kann also nicht hergestellt werden. Jedoch zeigt sich später, dass die Intensität der Veränderung davon abhängt, wie dick die Schicht ist, die auf dem Stahl verbleibt (vgl. Kapitel 10.3.2). Die Proben werden in der Scherprüfung aufgebrochen, daher kann nicht davon ausgegangen werden, dass die verbleibende Schichtdicke in jedem Fall gleich groß ist. Die Schichtdicke kann mit den zur Verfügung stehende Methoden auch nicht nachträglich bestimmt werden.

Das Spektrum nach Parametersatz 2 in Abb. 10-13 wird deshalb zunächst als das Spektrum mit der größten beobachteten Veränderung diskutiert.

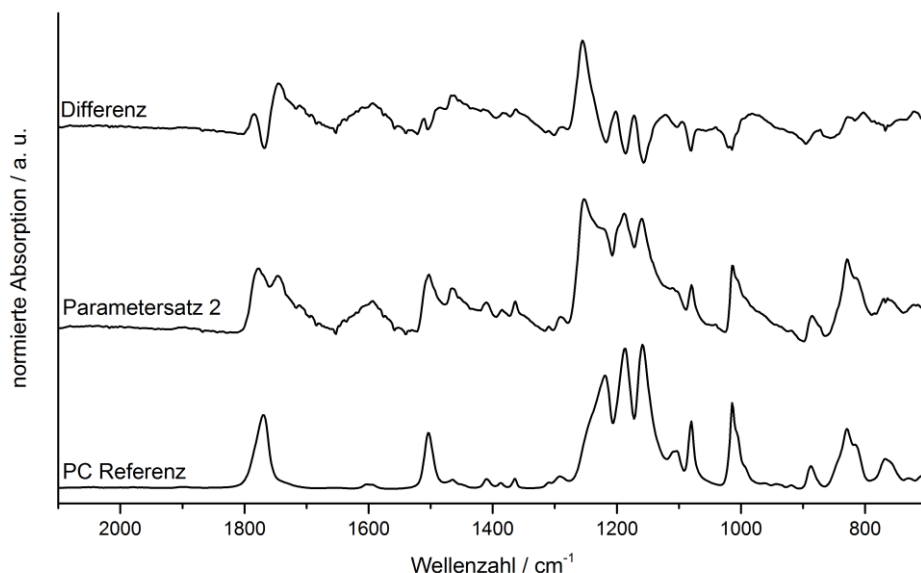


Abb. 10-13: Differenzspektrum der PC Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 2)

Im Differenzspektrum in Abb. 10-13 wird sofort deutlich, dass sich die größten Unterschiede zwischen Referenz- und Belagspektrum wieder bei den Banden finden, die durch C–O und C=O verursacht werden. Die größte Veränderung liegt dabei erneut bei 1250 cm^{-1} . Auch die beiden anderen Banden des Triplets unterliegen einer geringen Verschiebung in Richtung größerer Wellenzahlen, wie es bereits in Abb. 10-12 zu sehen ist.

Die Bande bei 1770 cm^{-1} ist im Belagspektrum deutlich verändert. Sie besteht nun aus zwei Banden wobei die linke dort liegt, wo in Abb. 10-12 die Änderung der Steigung in der linken Flanke der Bande beobachtet wird – nämlich bei 1778 cm^{-1} . Die rechte, bei 1747 cm^{-1} , kann dagegen dort nicht beobachtet werden. Sie liegt aber nach Literaturangaben noch bei Wellenzahlen, bei denen Carbonylschwingungen erwartet werden können [78; 79].

Die leichte Verschiebung der Bande bei 1500 cm^{-1} kann hier nicht beobachtet werden. Jedoch ist im Belagspektrum die Bande 1462 cm^{-1} verglichen mit dem Referenzspektrum deutlich intensiver. Außerdem findet sich eine sehr breite Bande mit dem Maximum bei ca. 1600 cm^{-1} . Beide Banden können nicht mit Sicherheit einer konkreten Schwingung zugeordnet werden. Nach laut [79] liegt sie in einem Bereich, in dem Ringschwingungen auftreten können.

Die Diskussion der Belagspektren nach Parametersatz 2 und 12 zeigt, dass die deutlichsten Veränderungen in beiden Fällen bei Banden zu beobachten sind, die durch die Schwingung von C–O-Bindungen verursacht werden. Auch die Schwingung der C=O-Doppelbindung wird beeinflusst. Dies ist vor allem bei dem Belag aus Parametersatz 2 zu sehen. Dieser weist außerdem, abweichend von dem Belag aus Parametersatz 12, Banden bei 1600 cm^{-1} und 1462 cm^{-1} auf, die im Spektrum von Belag 12 nicht zu sehen sind. Zwar unterscheiden sich die beiden Belagspektren offensichtlich, die Veränderungen finden aber zum Großteil in den gleichen Regionen des Spektrums statt.

Im Rahmen einer Dissertation, die aktuell an der TU Clausthal erstellt wird, werden dünne Polycarbonatschichten aus Lösungen auf eisenhaltige Metalloberflächen abgeschieden. Mit XPS können nach einem Heizschritt Eisenionen in den Schichten nachgewiesen werden, die aus der Metalloberfläche in die Kunststoffschmelze diffundieren. Gleichzeitig kann eine Verfärbung der Schicht beobachtet werden, wie sie häufig bei Komplexbildungsreaktionen stattfindet. Außerdem wird zusätzlich eine Veränderung der Löslichkeit des Polymers festgestellt. Methylenchlorid ist ein sehr gutes Lösungsmittel für PC. Die Beläge dagegen, sind nicht mehr löslich. Als mögliche Ursache hierfür wird eine Vernetzung des Polymers über die Eisenionen genannt. Auf Chromoberflächen können diese Vorgänge nicht beobachtet werden [114]. Bereits Bischof et. al. konnten in Kunststoff-Metall-Verbunden die Diffusion von Eisenionen in das Polymer nachweisen [77].

Die Auswirkungen einer Komplexbildung an Polymermolekülen auf das jeweilige FTIR Spektrum zeigen zum Beispiel Wu et. al. [110], wo nach Komplexierung eines Poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) an einer der charakteristischen Pyridinbanden eine Schulter bei leicht erhöhten Wellenzahlen wächst. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen McCurdie et. al. in [111], wo sich ebenfalls aufgrund einer Komplexierung die typische Pyridinbande verschiebt. Die Untersuchung eines Silberkomplexes von Poly(vinyl-methyl-keton) in [112] zeigt eine

Verschiebung der Carbonylbande zu niedrigeren Wellenzahlen, wenn der Komplex gebildet wird. Analog zeigen die Ergebnisse in [113], ebenfalls eine Verschiebung der Carbonylbande zu niedrigeren Wellenzahlen, ähnlich wie im Spektrum nach Parametersatz 2 in Abb. 10-13. Als direkter Nachweis von Komplexen oder Eisenionen in den Belägen eignet sich die FTIR Spektroskopie jedoch nicht.

Die Veränderungen im Spektrum können - wie in Kapitel 8.2 dargestellt - auch bereits durch Ladungsverschiebungen verursacht werden. Lagern sich Metallionen an das Polymermolekül an, kann durch die zusätzliche positive Punktladung eine solche Ladungsverschiebung im Polymer verursacht werden.

Diffusionsvorgänge sind immer abhängig von der herrschenden Temperatur, was die auf Seite 66 identifizierte Temperaturabhängigkeit der Adhäsion erklären kann. Welcher Art die stattfindenden Wechselwirkungen in der Polymerkette sind, kann mit der FTIR-Spektroskopie nicht mehr weiter aufgeklärt werden. Möglich sind einfache elektrostatische Wechselwirkungen oder koordinative Bindungen (vgl. Kapitel 5.1), wobei die Übergänge fließend sind. Eine genauere Betrachtung dieser Vorgänge findet in Kapitel 10.4 statt.

Tabelle 7: Zuordnung der markanten Banden des Polyamidspektrums zu den jeweiligen Schwingungen

Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingung
1273	Amid III gekoppelt mit Deformationsschwingung CH_2 [115]
1371	Amid III: C–N Streck- und N–H Deformationsschwingung [115]
1417	CH_2 Scherschwingung [115]
1533	Amid II: C–N Streckschwingung [115]
1630	Amid I: C=O Streckschwingung [116]

Die markanten Banden der Polyamidspektren sind in Tabelle 7 den jeweiligen Schwingungen zugeordnet. Moleküle mit Amidgruppen zeigen sehr spezifische Absorptionsbanden die als Amid I, II, III bezeichnet werden.

Auch für Polyamid werden die Bandenbezeichnungen der Übersichtlichkeit wegen in Abb. 10-14 im Spektrum dargestellt. Aufgrund der sehr hohen Konzentration an Flammenschutzmittel in Ultramid C3U sind hier deutliche Unterschiede in den Spektren zu erkennen. Die entsprechenden Bereiche sind grau hinterlegt. Es zeigt sich jedoch, dass die Banden, die aus dem Flammenschutzmittel resultieren, sich nicht mit den typischen Polyamidbanden überlagern. Demnach sind auch für beide Polyamidformmassen

Rückschlüsse auf die wechselwirkenden Molekülregionen möglich, wenn sie eine Veränderung des Spektrums verursachen.

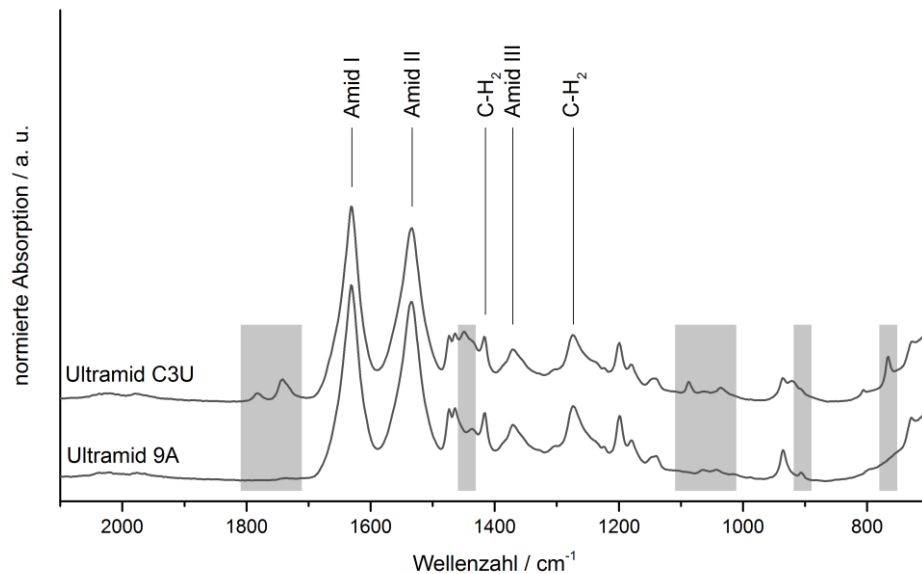


Abb. 10-14: Zuordnung der Banden im FTIR Spektrum der PA Formmassen zur entsprechenden Molekülregion mit Markierung der Unterschiede durch die Additivierung (Bandenzuordnung aus [116; 115])

Aufgrund der Unterschiede im Spektrum der beiden verwendeten Formmassen werden die folgenden Betrachtungen für beide Varianten getrennt voneinander durchgeführt. In Abb. 10-15 sind zunächst Beispiele für Spektren von Belägen aus der nicht additivierten Variante Ultramid 9A dargestellt.

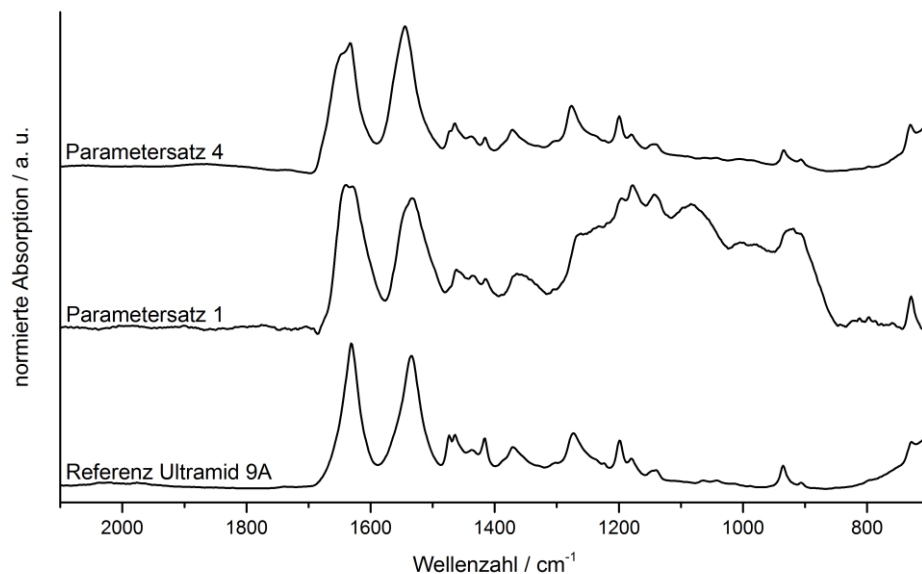


Abb. 10-15: Vergleich des Parameter (nicht additiviert) mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen

Wie zuvor sind auch hier aufgrund der geringen spektralen Unterschiede keine größeren chemischen Veränderungen am Polymermolekül zu erwarten, was ebenfalls in weitergehenden Untersuchungen bestätigt werden konnte [109]. Zwar ist im Spektrum des Belags aus Parametersatz 1 zwischen 800 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} allgemein eine Erhöhung der Absorption zu erkennen, diese lässt sich jedoch nicht auf Molekülschwingungen zurückführen, da diese Erhöhung zu breit und zu unspezifisch ist. Solche Artefakte können bei der verwendeten Methode auftreten, wenn das Infrarotlicht innerhalb der spektroskopierten Schicht reflektiert wird.

Zur genaueren Betrachtung der Unterschiede zwischen Referenz- und Belagspektrum wird in Abb. 10-16 das Differenzspektrum (Belagspektrum - Referenzspektrum) dargestellt. Das Belagspektrum ist nach Parametersatz 4 des Versuchsplans für Polyamid (vgl. Anhang II.II) erzeugt worden. Die größten spektralen Unterschiede finden sich im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} , welcher den Amid I und Amid II Banden zugeordnet wird (vgl. Abb. 10-14). Im Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} zeigen sich ebenfalls Abweichungen, die aber deutlich geringer ausfallen als die im Bereich der Amid I und Amid II Bande. Aufgrund dieser sehr geringen Ausprägung werden diese jedoch nicht tiefergehend diskutiert.

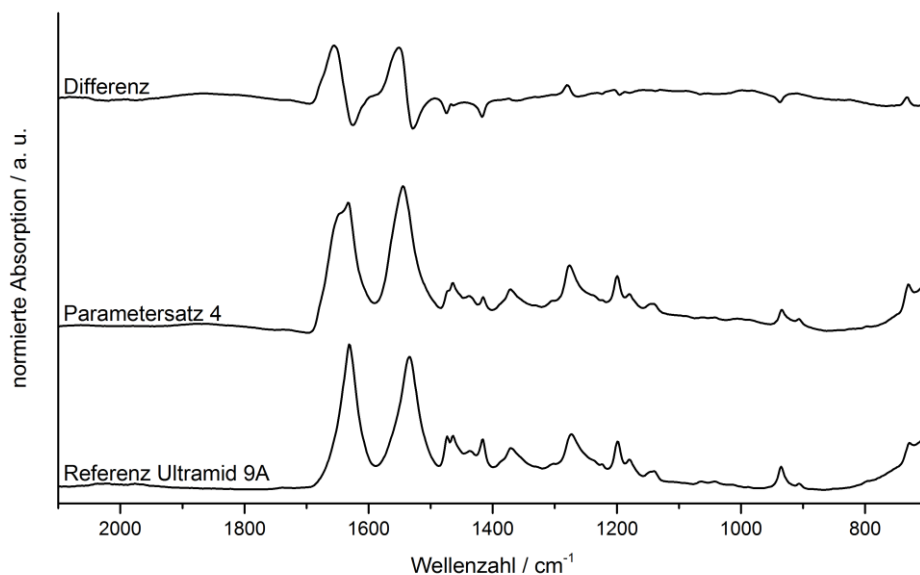


Abb. 10-16: Differenzspektrum der nicht additivierten PA Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 4)

Spektren von Belägen, die mit der flammgeschützten Variante des Polyamids - Ultramid C3U – erzeugt wurden, sind in Abb. 10-17 dargestellt. Wie bei allen anderen Vergleichen bisher beschränken sich die Veränderungen auf einen sehr kleinen Bereich, was darauf schließen lässt, dass das Polymermolekül nicht verändert wird.

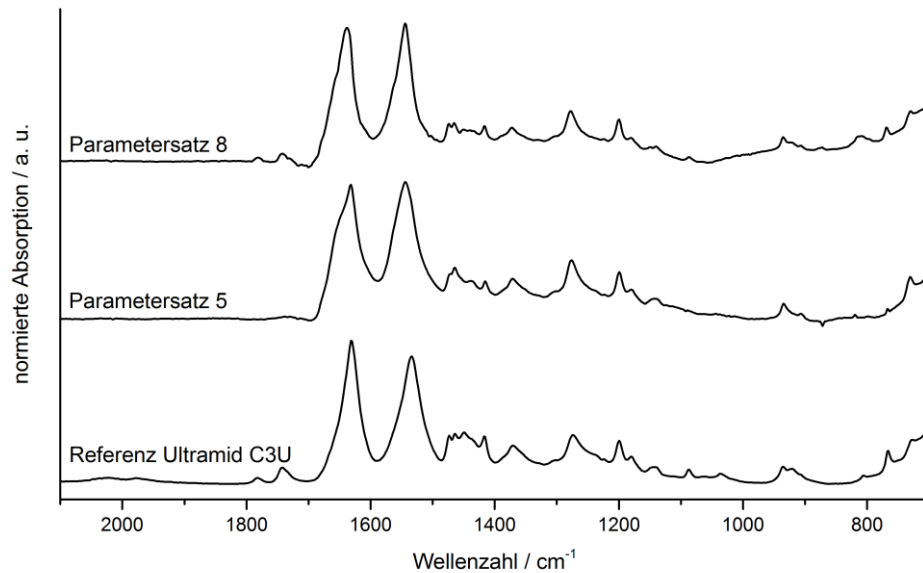


Abb. 10-17: Vergleich des Polyamidspektrums (additiviert) mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen

Die Darstellung des Differenzspektrums (Abb. 10-18) zeigt, ähnlich wie bei der nicht additvierten Variante, hauptsächlich Unterschiede im Bereich der Amid I und Amid II Bande. Wie bereits bei nicht additiviertem PA zeigen die Beläge hier unterhalb 1500 cm⁻¹ Abweichungen gegenüber dem Spektrum der Formmasse. Jedoch sind diese Abweichungen auch hier sehr gering und werden deshalb nicht zur weiteren Diskussion herangezogen.

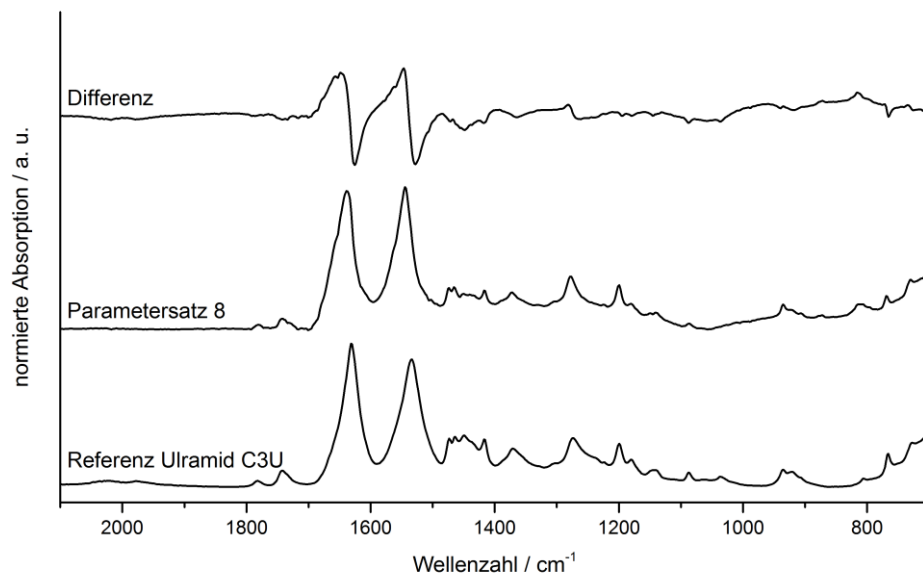


Abb. 10-18: Differenzspektrum der additvierten PA Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 8)

Die Spektren der Beläge verglichen mit den Spektren der jeweiligen Formmasse zeigen, dass die größten spektralen Veränderungen die Verschiebung der Amid I und II Bande zu

höheren Wellenzahlen sind. Dies gilt sowohl für die flammgeschützte als auch für die nicht additivierte Variante. Wu et. al. zeigen in [117], dass die Amid I Bande von PA66 zu größeren Wellenlängen verschoben wird, wenn Lithium Ionen mit den Gruppen wechselwirken. Dies wird auf eine koordinative Bindung zwischen Lithiumionen und PA66 zurückgeführt. Auch die Wechselwirkung zwischen Eisenionen und PA6 ist bereits von Chao et. al. nachgewiesen und auf Komplexbildung zurückgeführt [118].

Von einer möglichen Wechselwirkung zwischen Übergangsmetallen und den hier untersuchten Polymeren ist demnach auszugehen. Sowohl Polycarbonat wie auch Polyamid wechselwirken im Bereich der jeweiligen funktionellen Gruppen. In beiden Fällen weisen diese einen Dipolcharakter auf, was die Grundvoraussetzung für elektrostatische Wechselwirkungen in diesen Bereichen ist. Außerdem finden sich in den funktionellen Gruppen beider Polymere freie Elektronenpaare, die in der Lage sind koordinative Wechselwirkungen einzugehen. Die Literatur belegt für beide Polymere, dass Polymerkomplexe mit Übergangsmetallen möglich sind und diese im FTIR-Spektrum Effekte zeigen, wie sie auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden. Jedoch ist durch die Interpretation der FTIR-Spektren kein direkter Nachweis solcher Komplexe möglich.

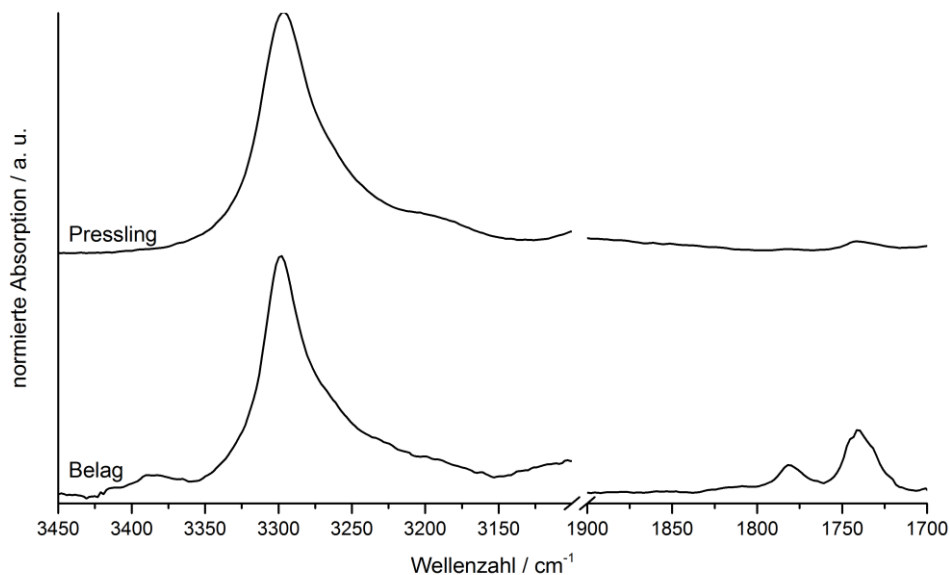


Abb. 10-19: Detailansicht der additivspezifischen Banden, normiert auf die NH-Schwingung bei ca. 3300 cm⁻¹

Der Vergleich des Belagspektrums aus Abb. 10-18 mit der gegenüberliegenden Seite des aufgebrochenen Verbunds zeigt außerdem, dass sich im Spektrum des Belags auf der Stahloberfläche zwischen 1700 cm⁻¹ und 1800 cm⁻¹ Signale finden, die sich dem Flammenschutzmittel zuordnen lassen (s. Abb. 10-19, Belag). Das Spektrum des Kunststoffpresslings, also der Gegenseite der ehemaligen Grenzfläche, zeigt diese Signale nicht (Abb. 10-19, Pressling), obwohl sie in der Formmasse vorhanden sein sollten. Wie zuvor

gezeigt, finden spektrale Veränderungen im Belagspektrum zwar an polymerspezifischen Banden statt, das Flammschutzmittel reichert sich jedoch im Belag an. Das Belagspektrum in Abb. 10-19 ist nach Parametersatz 8 (s. Anhang II.II) erzeugt worden. Dabei handelt es sich um eine der Varianten, die in der Scherprüfung keinerlei Haftung gezeigt hat. Die Belagbildung findet also statt, ohne eine messbare Adhäsion der Formmasse am Stahl zu verursachen. Dies stützt die Aussage aus Kapitel 10.2.2, dass Belagbildung und Adhäsion nicht zwingend auf dieselben Ursachen zurückzuführen sind.

Die Ursache für die Anreicherung des Flammschutzmittels auf der Seite des Stahls ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht vollständig aufzuklären. Als Flammschutzmittel wird bei Ultramid C3U Melamincyanurat eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus 1,3,5-Triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trion und 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin im Verhältnis 1:1. Diese Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sich die Moleküle in einem Netzwerk anordnen können. Betrachtet man dessen chemische Struktur (s. Abb. 10-20), so fällt auf, dass es wie Polyamid sehr viele Amidgruppen enthalten sind.

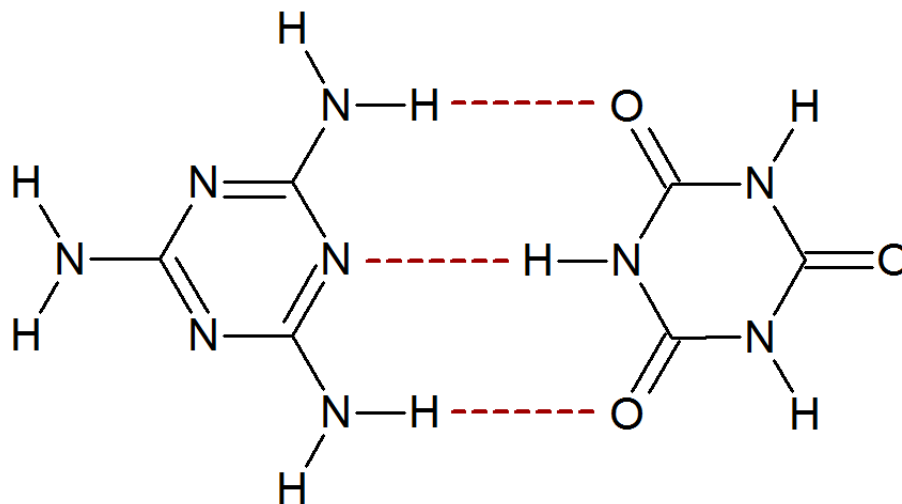


Abb. 10-20: chemische Struktur des Flammschutzmittels Melamincyanurat

Da die Wechselwirkungen die für die Belagbildung verantwortlich sind an den Amidgruppen des Polymers stattfinden, ist zu erwarten, dass auch die Amidgruppen des Flammschutzmittels zu diesen Wechselwirkungen fähig sind. Dadurch wird das Flammschutzmittel im Belag auf der Stahloberfläche angereichert und dementsprechend aus deren Umgebung entfernt. Weiter lässt sich dies jedoch mit den hier verwendeten Analysemethoden nicht aufklären.

10.2.4 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit stehender Schmelze

Es zeigt sich, dass für beide Polymere bestimmte Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Adhäsion der Formmasse auf der Stahloberfläche haben. So kann für PC (s.

Abb. 10-4) gezeigt werden, dass dessen Adhäsion mit steigender Molmasse zunimmt. Außerdem kann eine Wechselwirkung zwischen Presstemperatur und -zeit identifiziert werden, die zu geringerer Adhäsion führt, wenn der Kontakt kurz und bei geringerer Temperatur stattfindet. Hohe Adhäsion entsteht dagegen bei höherer Temperatur und kurzer Presszeit.

PA zeigt bezüglich der Adhäsion eine Wechselwirkung zwischen Presstemperatur und Additivierung (s. Abb. 10-8). Für geringe Adhäsion lassen sich daraus als Parameterstufen hohe Temperatur, kurze Presszeit und additivierte Formmasse ableiten.

Die weiterführende Untersuchung der Beläge mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie zeigt, dass an beiden Polymeren Veränderungen an bestimmten Teilen der Kette stattfinden. PC zeigt im Belag Auffälligkeiten im Bereich der Banden, die sich der organischen Carbonatgruppe zuordnen lassen. Banden, die von anderen Molekülregionen verursacht werden, bleiben unverändert (s. Abb. 10-11 und Abb. 10-12). Des Weiteren kann ein chemischer Umbau des Moleküls ausgeschlossen werden [28].

PA zeigt Veränderungen, die sich auf die Amidgruppe zurückführen lassen (s. Abb. 10-15 und Abb. 10-16). Obwohl sich das mechanische Verhalten in der Adhäsionsprüfung von Formmassen mit und ohne Additivierung deutlich unterscheidet, zeigen die Spektren die gleichen Veränderungen. Somit lässt sich sagen, dass Adhäsion und Belagbildung nicht immer gleichzusetzen sind. Natürlich zeigt der Belag selbst eine gewisse Adhäsion auf der Stahloberfläche. Diese kann jedoch mit der hier angewandten Methode nicht quantifiziert werden, da die Proben bereits beim Ausbau aus dem Presswerkzeug auseinanderbrechen. Die Adhäsion des Belags auf der umgebenden Formmasse ist demnach nicht gegeben. Hier bildet sich eine dritte Schicht aus veränderter Formmasse, die zwar auf dem Stahl haftet, jedoch nicht mehr auf der Formmasse. Außerdem zeigt sich, dass sich das Additiv im Belag anreichert. Vergleicht man die Kunststoffseite der aufgebrochenen Grenzfläche mit der Belagseite, finden sich nur im Belag die entsprechenden Banden des Additivs.

Es zeigt sich, dass die Belagbildung mit einer Veränderung des Polymers an spezifischen Molekülregionen einhergeht. Diese Veränderung findet unabhängig von den betrachteten Prozessparametern und Eigenschaften der Formmasse statt. Die Adhäsion der Formmasse auf dem Stahl kann aber von den untersuchten Parametern abhängen. Jedoch zeigt sich, dass sich die Effekte der einzelnen Parameter nicht von einem Polymer auf ein anderes übertragen lassen. Adhäsion und Belagbildung sind demnach nicht in jedem Fall gleichzusetzen, sondern müssen getrennt voneinander betrachtet werden.

10.3 Kontakt: bewegte Schmelze - Stahl

In realen kunststoffverarbeitenden Prozessen kommt es zu einer Relativbewegung zwischen Stahloberfläche und Kunststoffschmelze. Dadurch bildet sich vor allem in wandnahen Bereichen eine unter Umständen sehr hohe Scherspannung aus, die entstehende Beläge wieder von der Wand ablösen kann. In Kapitel 10.2 sind die Bedingungen bewusst so gewählt, dass sich keine Scherspannung bilden kann, um die Entstehung der Beläge besser untersuchen zu können. Mit der eigens konstruierten Extruderdüse (s. Kapitel 9.2) wird nun der Aspekt der Scherspannung genauer betrachtet werden.

10.3.1 Stippendetektion

Mit Hilfe der Stippendetektion sollen gezielt bestimmte Betriebszustände erkannt und untersucht werden. Zum einen soll so in Abhängigkeit der Prozessparameter festgestellt werden, wie weit die Beläge anwachsen, bis sie sich von der Fließkanalwand ablösen. Zum anderen genau dieser Moment erkannt und nach Ablösung des Belags der Versuch unterbrochen werden. Auf diese Weise können Proben aus der Kanalwand in ähnlicher Weise spektroskopisch analysiert werden, wie in den vorangegangenen Kapiteln.

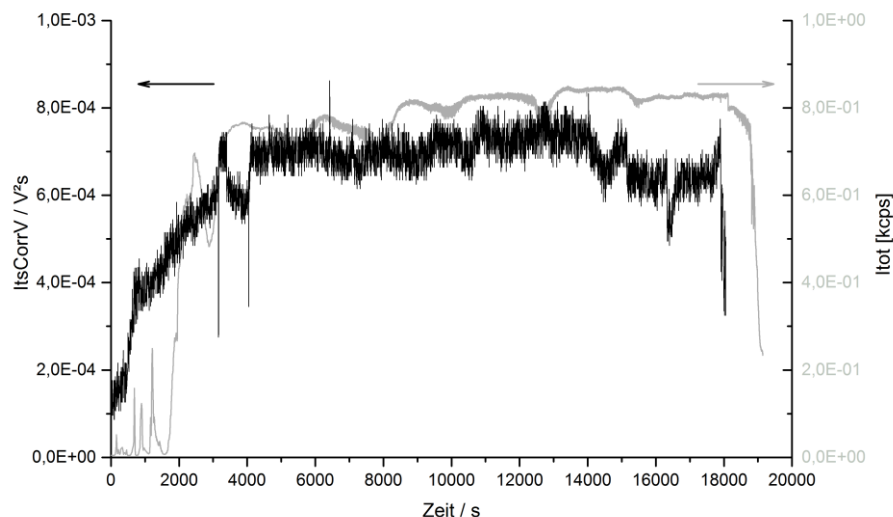


Abb. 10-21: Signale der Lichtstreuungs- (schwarz) und Ultraschalldetektion (grau)

Abb. 10-21 zeigt beispielhaft den Signalverlauf der beiden Detektorsysteme. Beide Signale zeigen im Verlauf der ersten Stunde einen deutlichen Anstieg. Diese sind jedoch nicht auf Stippen in der Schmelze zurückzuführen. Da der Lauf mit leerem Extruderzylinder und leerem Werkzeug gestartet wird, dauert es eine gewisse Zeit, bis der Prozess in einen stationären Zustand gelangt. Nachdem dieser erreicht ist, bleiben beide Signale relativ konstant auf einem Niveau. Zwar zeigen die Ultraschallsignale (grau) leichte Schwankungen, diese korrelieren

jedoch mit Schwankungen im Schmelzedruck, die parallel aufgezeichnet werden. Um durch eine plötzliche Ablösung von Belägen verursacht worden zu sein, sind die Signale außerdem zu breit. Die Lichtstreuungsmessung zeigt, nachdem sich der Prozess im stationären Zustand befindet, keine nennenswerte Änderung mehr.

Bei keiner der realisierten Parameterkombinationen am Extruder kann eine Belagablösung innerhalb der Versuchsdauer detektiert werden. Entweder werden trotz einer Versuchsdauer von teilweise mehreren Tagen die Bedingungen nicht ausreichend ungünstig gewählt um Stippen zu erzeugen oder die Stippen liegen bezüglich ihrer Größe unterhalb der Nachweisgrenzen der einzelnen Methoden. Zwar sind bei allen Parameterkombinationen entsprechende Beläge entstanden (s. Kapitel 10.3.2) aber die Scherspannung hat nicht ausgereicht, um eine Ablösung zu verursachen. Auch denkbar ist, dass die hohe Scherspannung, verursacht durch den engen Prüfspalt, die Schicht nicht stark genug hat wachsen lassen (vgl. [19]).

10.3.2 FTIR-Spektroskopie

Die spektroskopische Analyse der Beläge auf den Stahlplättchen aus den Untersuchungen mit bewegter Schmelze zeigt, dass die Signalintensität deutlich geringer ist, als bei Plättchen aus Untersuchungen mit der stehenden Schmelze. Dies lässt auf tendenziell dünnere Beläge schließen, was auf die vorherrschende Scherspannung zurückzuführen ist.

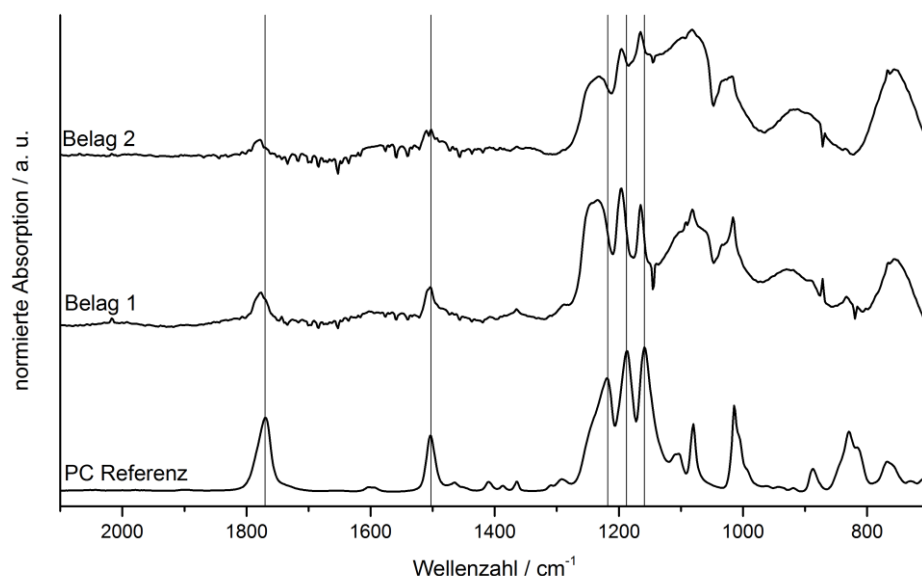


Abb. 10-22: Beispielhafte Spektren von Belägen aus Extrusionsversuchen

Die geringe Signalstärke hat zur Folge, dass sich die Intensitätsverhältnisse einzelner Banden verändern. Dies hängt damit zusammen, dass geringe Schwankungen im Backgroundspektrum sich bei geringer Absorption stärker auswirken. So ist zum Beispiel die

Bande bei 1700 cm^{-1} in den Belagspektren - im Verhältnis zu anderen Banden - schwächer ausgebildet als im Referenzspektrum. Dadurch ist es nicht möglich, die Veränderungen in den Belagspektren analog zu Kapitel 10.2.3 anhand der Differenzspektren zu diskutieren. Um die Veränderungen deutlich zu machen, sind deshalb in Abb. 10-22 Markierungen eingezeichnet, die sich an den Banden befinden, die zuvor Veränderungen gezeigt haben.

Die Bande bei 1218 cm^{-1} zeigt auch in diesen Belagspektren eine Verbreiterung zu höheren Wellenzahlen, wie es bereits in stehender Schmelze beobachtet werden kann. Die beiden anderen Banden des C-O-Tripletts zeigen ebenfalls die gleichen Tendenzen, wie es in stehender Schmelze beobachtet werden kann.

Die Bande bei 1500 cm^{-1} zeigt bezüglich ihres Maximums verglichen mit dem Referenzspektrum in beiden Belagspektren keine Änderung. In beiden Fällen ist in Richtung kleinerer Wellenzahlen eine leichte Verbreiterung angedeutet. Aufgrund der geringen Signalstärke lassen sich daraus keine fundierten Rückschlüsse ableiten.

Das Maximum der Bande bei 1770 cm^{-1} ist in den Belagspektren leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben. Sie liegt bei 1778 cm^{-1} , wo bereits in Abb. 10-13 eine Bande beobachtet wird.

Die Veränderungen in den Spektren zeigen demnach die gleichen Tendenzen wie sie auch in stehender Schmelze beobachtet werden. Am eindeutigsten sind die Veränderungen erneut im Bereich der C-O Schwingungen zwischen 1100 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} zu beobachten.

Extrusionsproben mit Polyamid zeigen die gleiche Tendenz. Die spektralen Unterschiede zwischen Belägen und Formmassen treten im Bereich der Amid I und Amid II Banden auf, wie es bereits in Kapitel 10.2.3 beobachtet wurde.

Die Scherspannung an der Kanalwand scheint also keinen Einfluss auf die Wechselwirkung in der Grenzschicht zu haben. Die Beläge sind tendenziell dünner, die Veränderungen im Spektrum decken sich jedoch mit den Beobachtungen die bei stehender Schmelze gemacht werden können.

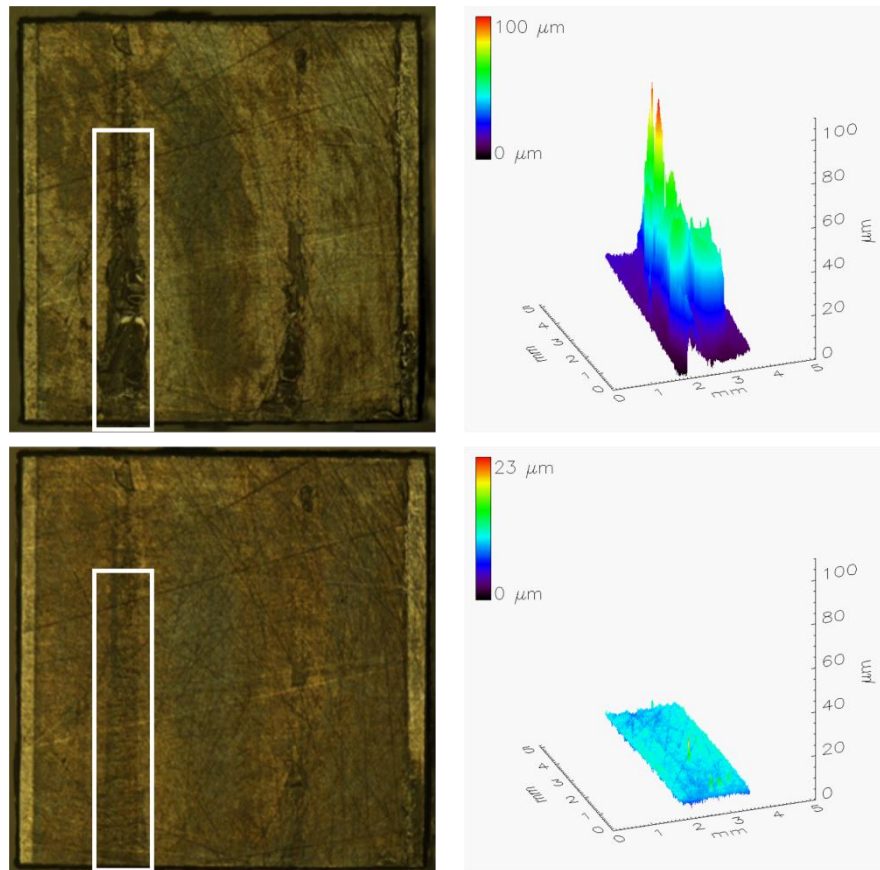


Abb. 10-23: Prüfplättchen mit PC-Rückstand (oben) und nachdem der Rückstand entfernt wurde(unten). Rechts: zugehörige Höhenprofile

Einzelne Spektren von Belägen die aus bewegter Polycarbonatschmelze entstanden sind, lassen eine weitere Beobachtung zu. Nach dem Ausbau der Plättchen aus der Extruderdüse blieb an einer Stelle ein kleiner Rest der Formmasse haften. Die Schichtdicke beträgt hier im Mittel ca. 80 μm (s. Abb. 10-23, oben). Zum Vergleich wird je ein Spektrum mit dem verbliebenen PC-Rest auf dem Stahl und ein Spektrum, nachdem der Rückstand entfernt wurde, aufgenommen.

Abb. 10-24 zeigt diese beiden Spektren im Vergleich mit dem Spektrum der Formmasse. Es wird deutlich, dass bei einer dickeren Schicht (Abb. 10-24, Mitte) die Unterschiede zum Spektrum der Formmasse deutlich geringer ausfallen, als nach dem Entfernen dieser Schicht (Abb. 10-24, oben). Der Effekt ist demnach in der Grenzschicht unmittelbar an der Stahloberfläche am deutlichsten sichtbar. Die Ursache für die Veränderungen am PC Spektrum - und damit die Ursache der Belagbildung - resultieren demnach aus einer Wechselwirkung, die hauptsächlich in der Nähe der Grenzfläche stattfindet. Die in [114] angestellte Vermutung, dass Metallionen aus dem Stahl mit den Polymermolekülen wechselwirken wird dadurch gestützt. Dies erklärt, warum in Kapitel 10.2.3 die spektralen Unterschiede nicht immer gleich und auch keinem Parameter zuzuordnen sind. Der Bruch erfolgt nicht an der Grenzfläche zum Stahl, sondern der Belag bildet eine weitere Schicht, die

durch die Metallionen im Vergleich zur Formmasse verändert wird. Der Bruch erfolgt in der Scherprüfung an der neu entstandenen Grenzfläche zum nicht veränderten Polymer. Je nach verbleibender Schichtdicke sind die spektralen Veränderungen mehr oder weniger deutlich zu erkennen.

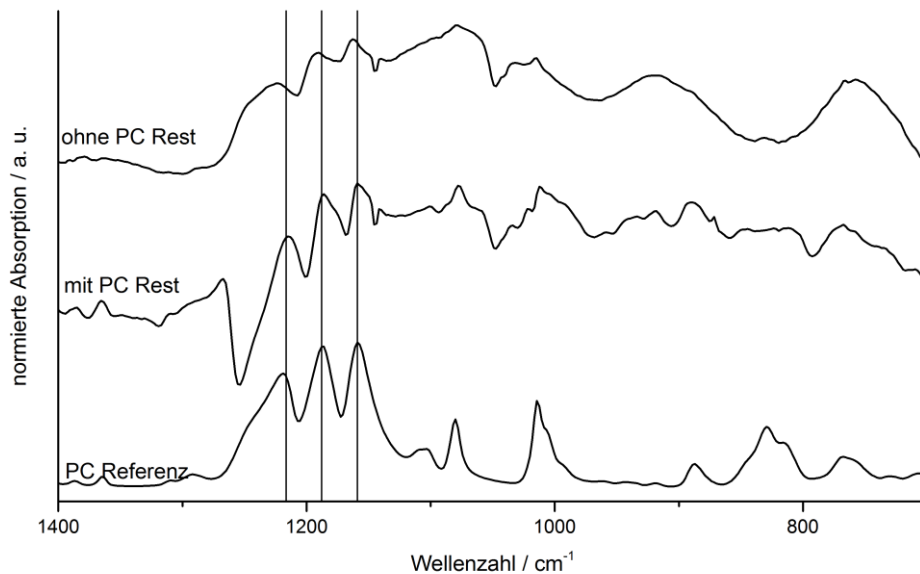


Abb. 10-24: Abhängigkeit der Schichtdicke des PC Rückstandes auf der Stahloberfläche auf das FTIR Spektrum

Demnach ist zwar die Adhäsion der Formmassen am veränderten Polymer im Belag in gewissen Grenzen von den Prozessparametern abhängig, die Ursache der Belagbildung jedoch nicht. Tritt die Stahloberfläche als Ionenquelle auf, so ist die Menge der in die Schmelze diffundierenden Ionen in erster Linie abhängig von der Legierung und der gegebenenfalls vorhandenen Beschichtung. Des Weiteren kann die Diffusion von elektrochemischen Vorgängen in der Grenzschicht beeinflusst werden. Die Ausbildung einer EDS (vgl. Kapitel 5.4) beeinflusst die Diffusion aus der Stahloberfläche in die Schmelze aufgrund elektrostatischer Anziehung. Dies ist in erster Linie durch die Zusammensetzung der Schmelze zu beeinflussen. Enthält eine Schmelze wenige Ladungsträger (Salze, Dipole oder ähnliches) ist auch die Triebkraft zur Diffusion von Metallionen aus der Stahloberfläche kleiner [61; 77].

10.3.3 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit bewegter Schmelze

Im Unterschied zu den Untersuchungen in 10.2 wird nun der Effekt der Scherströmung mit betrachtet. Bei der spektroskopischen Untersuchung der Beläge zeigen sich hier, verglichen mit 10.2.3, deutlich geringere Signale. Dies lässt den Schluss zu, dass eine geringere Schichtdicke durchstrahlt wird, die Beläge also dünner sind.

Betrachtet man die Spektren der Beläge, zeigt sich, dass die Veränderungen in den gleichen Regionen des Spektrums stattfinden, wie bei den Untersuchungen mit stehender Schmelze. Auf die stattfindenden Vorgänge in der Grenzschicht hat die Scherspannung demnach keinen Einfluss. Einzig die Belagdicke wird beeinflusst.

Vergleichende Messungen an dicken und dünneren Schichten zeigen außerdem, dass die spektrale Veränderung stärker wird, je dünner der Belag ist. Demnach ist anzunehmen, dass Ursache der Belagbildung in der Stahloberfläche liegt.

Soll die Belagbildung verhindert werden, muss also die Stahloberfläche oder die Schmelze entsprechend angepasst werden. In welcher Art und Weise gilt es noch zu klären. Anpassungen der Schmelze sind jedoch häufig, wenn überhaupt, nur in geringem Maße möglich, da der Verarbeiter an bestimmte Formmassen gebunden ist. Um effektiv die Belagbildung verhindern zu können gilt es noch zu klären, welche Bestandteile der Stahloberfläche mit den Polymermolekülen interagieren. Dies erfolgt im folgenden Kapitel, indem die Wirkung verschiedener Legierungsbestandteile im Detail betrachtet wird.

10.4 Wechselwirkungen in verdünnten Polycarbonatlösungen

Die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel legen nahe, dass die Belagbildung auf den Stahloberflächen mit Veränderungen im Polymer durch Wechselwirkungen der Carbonateinheit bzw. der Amidgruppe einhergeht (vgl. Seite 78).

Zur genaueren Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Hauptlegierungsbestandteilen des verwendeten Stahls und Polymermolekülen werden verdünnte Polycarbonatlösungen, wie in Kapitel 7.3 beschrieben, hergestellt. Da Polyamid 6/66 nur sehr schlecht in gängigen Lösungsmitteln löslich ist, können diese Untersuchungen nur mit Polycarbonat durchgeführt werden.

10.4.1 Systematik

Zur systematischen Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Eisen bzw. Chrom und den Polycarbonatmolekülen müssen zunächst Salze dieser Metalle identifiziert werden, die sich in einem Lösungsmittel für Polycarbonat lösen. Für jedes Metall wird eine Polycarbonatlösung und eine Salzlösung angesetzt.

Auf diese Weise wird sichergestellt, dass eventuelle Wechselwirkungen der Metallsalze mit dem Lösungsmittel erkannt und nicht falsch interpretiert werden. Für Eisen wird die Kombination Methylenchlorid (MeCl) und Eisen-III-Chlorid (Fe(III)Cl), für Chrom Tetrahydrofuran (THF) und Chrom-II-Chlorid (Cr(II)Cl) verwendet.

Tabelle 8: Bestandteile der Lösungen zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Polycarbonat

Bezeichnung	Lösungsmittel	Salz	PC
Fe10	MeCl	---	Makrolon 2408
Fe11	MeCl	Fe(III)Cl	---
Fe13	MeCl	Fe(III)Cl	Makrolon 2408
Cr00	THF	---	Makrolon 2408
Cr01	THF	Cr(II)Cl	---
Cr02	THF	Cr(II)Cl	Makrolon 2408

Die Stoffmengenkonzentration der Stammlösungen beträgt 0,01 mmol/ml. Diese Angabe bezieht sich bei Polycarbonatlösungen auf die Konzentration der Carbonateinheiten, bei den Salzlösungen auf die Konzentration der Metallionen. Die angesetzten Lösungen sind in Tabelle 8 aufgezeigt. Die Lösungen, die Metallionen und Polymer enthalten (Fe13 und Cr02), sind als Mischung der entsprechenden Stammlösungen im Verhältnis 1:1 hergestellt worden. Das Stoffmengenverhältnis zwischen Metallionen und Carbonateinheiten beträgt demnach in den Mischungen 1:1.

10.4.2 Beobachtungen

Bei Fe10, Fe11 und Fe13 handelt es sich 48 Stunden nach dem Ansetzen um drei klare Lösungen. Fe10 ist absolut farblos, während Fe11 und Fe13 durch das Eisensalz von hellgelber Farbe sind (s. Abb. 10-25). Nach etwa fünf Tagen beginnt sich Fe13 in Verbindung mit leichter Eintrübung, bräunlich zu verfärben. Dieser Prozess dauert an, bis sich nach ca. 2 Wochen ein stabiler Zustand eingestellt hat, der ebenfalls in Abb. 10-25 (unten) dargestellt ist. Fe10 und Fe11 verändern sich unter gleichen Bedingungen nicht.

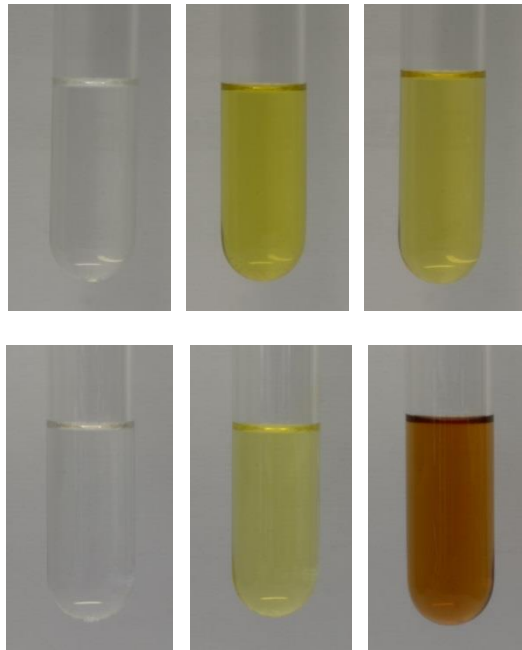


Abb. 10-25: Vergleich von Fe10 (links), Fe11 (Mitte) und Fe13 (rechts) nach 48 Stunden (oben) und 2 Wochen (unten)

Dass diese Effekte aufgrund einer Wechselwirkung des Polymers oder des Eisensalzes mit dem Lösungsmittel stattfinden, kann somit ausgeschlossen werden. Die Verfärbung ist einzig auf das gleichzeitige Vorhandensein von Eisensalz und PC zurückzuführen. Weiterhin bildet sich eine Ablagerung an der Glaswand des Ansatzes Fe13, der nach zwei Wochen genügend dick ist, um ausreichende Mengen für die FTIR-Spektroskopie zu erhalten (s. folgendes Kapitel). Dies deckt sich mit den Beobachtungen in [114], wo ebenfalls eine Veränderung der Löslichkeit festgestellt wird.

Analoge Ansätze mit Chrom - Cr00, Cr01 und Cr02 (Tabelle 8) - zeigen keine Veränderung. Alle drei Lösungen blieben über einen Zeitraum von mehreren Wochen stabile klare Lösungen. Es zeigte sich keinerlei Verfärbung oder Niederschlag, der auf eine Wechselwirkung zwischen Chromsalz und PC schließen lässt. Aus dieser Beobachtung lässt sich jedoch ableiten, dass die Wechselwirkungen in Fe13 nicht durch die Chloridionen hervorgerufen werden, die sowohl im Eisen- wie auch im Chromsalz enthalten sind. Wären sie für die Wechselwirkung verantwortlich, müssten sie diese in Fe13 und Cr02 hervorrufen.

Da somit eine Wechselwirkung von Metallionen, genauer gesagt Eisenionen, mit Polycarbonat nachgewiesen ist, werden im Anschluss FTIR-Spektren der Ablagerung aus Fe13 aufgenommen. Diese werden mit den Spektren der Beläge auf den Stahloberflächen aus den Kapiteln 10.2 und 10.3 verglichen. Mit dem Unterschied, dass die Spektren der Ablagerung, genau wie die Spektren der Formmasse, mit Hilfe einer ATR Einheit aufgenommen werden. Dadurch kann zunächst geklärt werden, ob es sich in beiden Fällen um die gleiche Veränderung am Polymer handelt. Des Weiteren werden die Lösungen mit Hilfe

der UV/vis Spektroskopie untersucht, um die Art der stattfindenden Wechselwirkung genauer identifizieren zu können.

10.4.3 FTIR-Spektroskopie

Abb. 10-26 zeigt ein Spektrum der verwendeten Formmasse (unten), ein Spektrum der Ablagerung (Mitte) und das zugehörige Differenzspektrum (oben).

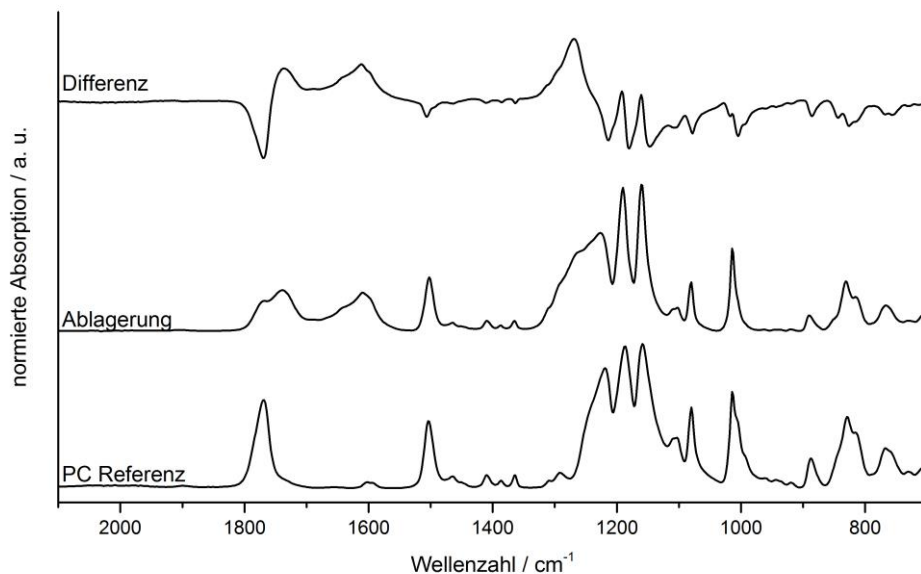


Abb. 10-26: Differenzspektrum der Ablagerung aus der eisenhaltigen PC-Lösung

Ähnlich wie bei den Belägen ist erkennbar, dass sich Abweichungen vom Referenzspektrum hauptsächlich in Bereichen zeigen, die den Schwingungen der Carbonateinheit zuzuordnen sind. Erneut zeigt vor allem die Bande bei 1220 cm⁻¹ verglichen mit dem Referenzspektrum eine deutliche Verbreiterung zu größeren Wellenzahlen. Auch die beiden C-O-Banden rechts davon zeigen geringe Veränderungen.

Die Bande der C=O-Bindung bei 1770 cm⁻¹ entwickelt sich im Spektrum der Ablagerung zur Doppelbande, ähnlich, wie es bereits die Ablagerung auf Stahl aus Parametersatz 2 (Abb. 10-13) beobachtet wird. Des Weiteren ist um 1600 cm⁻¹ eine breite Bande zu sehen, die sich im Referenzspektrum nicht wieder findet. Dies ist bereits in Abb. 10-13 beobachtet worden, kann aber keiner Bindung sicher zugeordnet werden.

Um eine deutlichere Aussage bezüglich der Veränderungen in den Spektren treffen zu können, sind in Abb. 10-27 die Differenzspektren der Ablagerung aus Fe13 und des Belags auf der Stahloberfläche aus Abb. 10-13 gegenübergestellt. Die größten Unterschiede sind in den Bereichen 1200 cm⁻¹ bis 1300 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ erkennbar. Diese liegen nicht exakt bei den gleichen Wellenzahlen, zeigen aber, dass die betreffenden Banden in

beiden Fällen in die gleiche Richtung verschoben werden. Außerdem zeigt sich eine breite Bande um 1600 cm^{-1} . Im Bereich zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} zeigen sich im Belagspektrum auf Stahl Veränderungen, die im Spektrum der Ablagerung nicht zu finden sind. Wie bereits in Kapitel 10.2.3 können diese Veränderungen im Belag auf der Stahloberfläche keiner Bindung zugeordnet werden.

Über weite Teile der Spektren zeigen sich für den Belag auf Stahl und die Ablagerung aus der Lösung Fe13 gleich Tendenzen bezüglich der Veränderungen im Spektrum. Ausgehend von der Tatsache, dass Eisen in der Lage ist, aus der Stahloberfläche in die Schmelze zu diffundieren [114] kann gefolgert werden, dass PC-Moleküle aus der Lösung, in Verbindung mit Fe(III)Cl , die gleichen Wechselwirkungen eingehen, wie PC-Moleküle in der Schmelze bei Kontakt mit der Stahloberfläche.

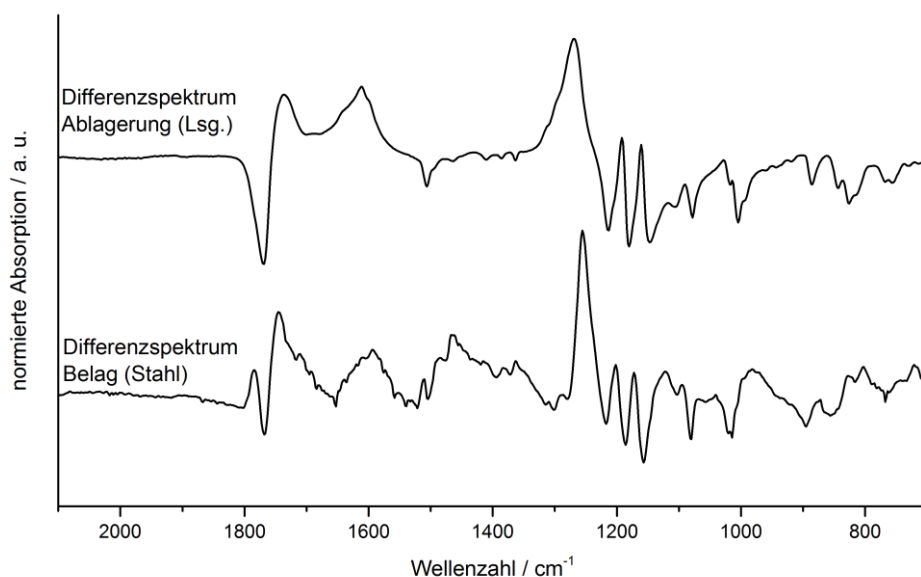


Abb. 10-27: Vergleich der Differenzspektren von Belag 1 (vgl. Abb. 10-12) auf Stahl und der Ablagerung aus der eisenhaltigen PC-Lösung jeweils zur PC Referenz

Ein Grund dafür, dass die Veränderungen in den beiden Spektren von Belag und Ablagerung nicht exakt deckungsgleich sind, liegt darin, dass die Wechselwirkung im einen Fall in Schmelze im anderen Fall in Lösung stattfindet. Die Schmelze befindet sich während der Wechselwirkung bei deutlich höherer Temperatur (280°C bzw. 320°C), während die Lösung sich auf Raumtemperatur befindet. Dafür ist durch die sehr geringen Konzentrationen in der Lösung eine deutlich höhere Kettenbeweglichkeit zu erwarten. Außerdem liegt das stöchiometrische Verhältnis zwischen den Carbonateinheiten und den Eisenionen in Lösung mit 1:1 sehr hoch. Dieses hohe Verhältnis ist in der Schmelze nicht zu erwarten, da das Eisen hier zunächst aus dem Stahl in die Schmelze diffundieren muss. Dadurch stehen dort pro Carbonateinheit weniger Eisenionen als potenzielle Wechselwirkungspartner zu Verfügung.

Wie viele Carbonatgruppen mit einem Eisenion wechselwirken hat jedoch direkte Auswirkung auf das Spektrum. Der Einfluss des Eisenions auf jede einzelne Carbonateinheit nimmt ab, je mehr Carbonateinheiten mit ihm wechselwirken, da sich der Einfluss der positiven Ladung auf mehrere Carbonateinheiten verteilt.

In Verbindung mit den Resultaten aus [28] und [114] kommen entweder koordinative oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Eisenionen und Polymer in Frage. Zwei mögliche Varianten sind beispielhaft in Abb. 10-28 dargestellt. Links ist beispielhaft die koordinative Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms dargestellt. Denkbar ist auch eine Anordnung, bei der das Eisen mit den freien Elektronenpaaren der einfach gebundenen Sauerstoffatome wechselwirkt.

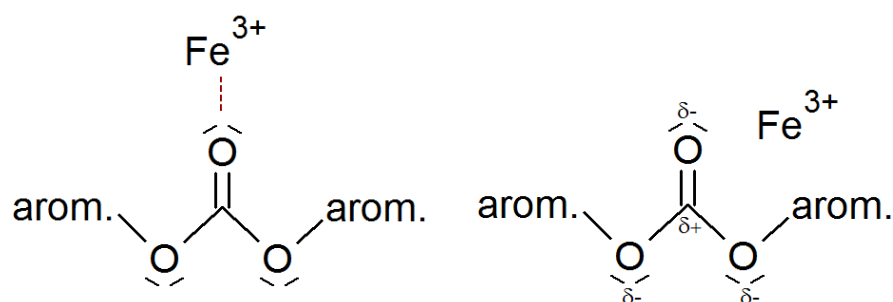


Abb. 10-28: Zwei mögliche Varianten der Anlagerung von Eisenionen an die Carbonatgruppe der PC Moleküle

Auf der rechten Seite in Abb. 10-28 sind die Partialladungen der Carbonatgruppe dargestellt. Das positiv geladene Eisenion wechselwirkt mit den negativen Partialladungen der Sauerstoffatome. Die Anordnung des Eisenions bezüglich der Carbonatgruppe ist nicht exakt so zu erwarten, wie in der Abb. 10-28 skizziert. Diese soll vielmehr verdeutlichen, welche Wechselwirkungen nach bisherigem Kenntnisstand prinzipiell stattfinden können.

Die Anlagerung bewirkt zum einen eine Veränderung der Masseverhältnisse in dieser Molekülregion, da das Eisenion durch die Wechselwirkung mit der Carbonatgruppe zusätzlich Masse in das System einbringt. Zum anderen verschieben sich durch die Ladung des Eisenions die Ladungsverhältnisse im Polymer. Dies führt zu einer Veränderung der Bindungsenergien zwischen den Atomen der Polymerkette. Beides - Masse und Bindungsenergie - hat nach Gl. 5 direkten Einfluss auf die Resonanzfrequenz der Bindung und somit auf die Lage der Absorptionsbanden. In [78] wird gezeigt, dass Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe die C=O-Schwingung um 40 cm^{-1} bis 60 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben können. Das Wasserstoffatom, das mit dem Sauerstoff wechselwirkt, trägt in einer solchen Verbindung eine positive Partialladung. Somit sind die Randbedingungen ähnlich, wie sie in Abb. 10-28 für die koordinative Anlagerung des Eisenions an die Carbonatgruppe dargestellt sind, wobei das

Wasserstoffatom den Platz des Eisenions einnimmt. Ähnliche Bandenverschiebungen zeigen sich auch bei der Komplexierung von Poly-(Vinyl-Methyl-Keton) mit Eisenionen [112; 113]. Die Erniedrigung der Wellenzahl der Carbonylschwingung ist sowohl in den Belägen der PC-Formmassen auf Stahl also auch in den Ablagerungen aus der PC-Lösung mit Eisensalz zu erkennen. Dies legt nahe, dass die Anlagerung des Eisenions koordinativ am doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Carbonylgruppe stattfindet.

Um diese These zu stützen, wird im Anschluss mit Hilfe der UV/vis Spektroskopie untersucht, ob sich in Lösung Fe13 Eisenkomplexe bilden.

10.4.4 UV/vis-Spektroskopie

Zur weiteren Aufklärung, welcher Art die stattfindenden Wechselwirkungen sind, werden die Lösungen Fe10, Fe11 und Fe13 mittels UV/vis-Spektroskopie untersucht. Wie in Kapitel 8.4 beschrieben, ist diese Methode geeignet, koordinative Bindungen zu identifizieren.

In Abb. 10-29 sind die UV/vis-Spektren der Lösungen dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt die farblose Lösung Fe10 im gesamten sichtbaren Bereich keine nennenswerte Absorption. Fe11 zeigt zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima zwischen 300 nm und 400 nm, was die gelbe Färbung der Lösung erklärt. Fe13 folgt diesem Verlauf annähernd deckungsgleich, weicht dann aber unterhalb von ca. 280 nm deutlich zu höheren Absorptionswerten ab.

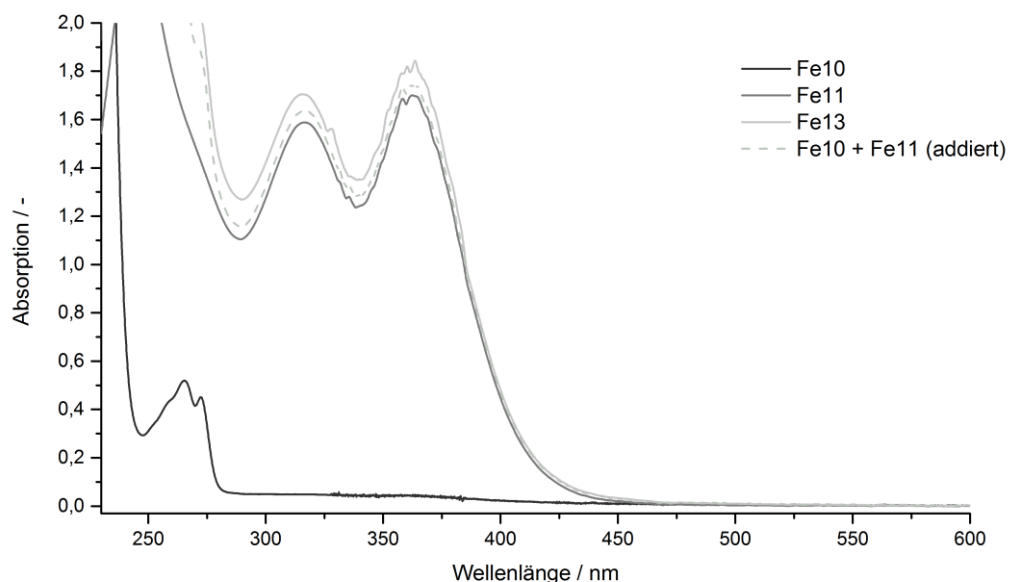


Abb. 10-29: UV/vis-Spektren der Lösungen Fe11, Fe12 und Fe13 und der graphischen Addition von Fe10 und Fe11 (48 Stunden)

Nach Lambert-Beer (vgl. Gl. 7) handelt es sich bei der Absorption um eine additive Eigenschaft, solange die einzelnen Spezies in der Lösung nicht miteinander wechselwirken. Im Umkehrschluss deuten Abweichungen zwischen gemessenem Spektrum der Mischung und

einem Spektrum, das durch Addition der Einzelspektren erzeugt wird, auf Wechselwirkungen der Komponenten hin. Deshalb wird in Abb. 10-29 zusätzlich die graphische Addition der Einzelspektren von Fe10 und Fe11 dargestellt. Die Addition erfolgt ohne weitere Gewichtung der Einzelspektren, da die Mischung (Fe13) im Verhältnis 1:1 aus den Stammlösungen hergestellt wird.

Das Spektrum der Mischung und das addierte Spektrum folgen tendenziell dem gleichen Verlauf. Allerdings sind bereits Abweichungen zu erkennen, die sich dadurch äußern, dass die Absorption von Fe13 im gesamten absorbierenden Bereich etwas höher liegt als theoretisch errechnet. Dies sind erste Hinweise, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Lösung Fe13 kommt. Aus wenn es in der Lösung nicht mit bloßem Auge zu beobachten ist.

Um die Veränderung, die sich innerhalb von zwei Wochen (s. Abb. 10-25) vollzogen hat, darzustellen, werden nach Ablauf dieser Zeit erneut UV/vis-Spektren der Lösungen aufgenommen. Durch die zwischenzeitliche Lagerung der Lösung in lösungsmitteldichten Flaschen ist eine Konzentrationsänderung der Lösungen auszuschließen.

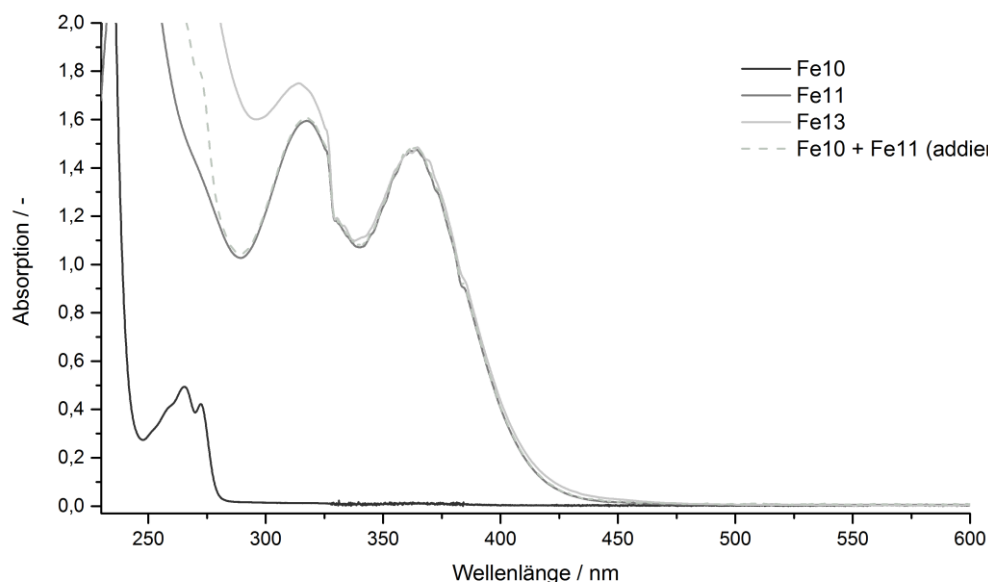


Abb. 10-30: UV/vis-Spektren der Lösungen Fe11, Fe12 und Fe13 und der graphischen Addition von Fe10 und Fe11 (2 Wochen)

Abb. 10-30 zeigt, dass am Absorptionsverhalten von Fe10 nach zwei Wochen keine Veränderung zu erkennen ist. Auch Fe11 zeigt weiterhin die bereits bekannten zwei Absorptionsmaxima, wobei sich das Maximum bei etwa 370 nm geringfügig verkleinert hat. Ähnlich wie zuvor folgt hier das Spektrum von Fe13 dem Verlauf der Addition von Fe10 und Fe11, wobei sich unterhalb von 320 nm Abweichungen zeigen. Diese sind jedoch deutlich größer als die in Abb. 10-29 beobachteten Abweichungen. .

Um die Veränderung deutlicher darzustellen, ist in Abb. 10-31 das ursprüngliche Spektrum von Fe10 verglichen mit dem Differenzspektrum von Fe13 und Fe11 dargestellt. Nach Abzug der Anteile, die durch Absorption der Fe(III)Cl-Lösung verursacht werden, ist zu erkennen, dass nach der Wechselwirkung eine sehr intensive, breitere Bande verbleibt. Dies weist auf Veränderungen in der Elektronenkonfiguration hin. Die Intensitätssteigerung und Verbreiterung der Bande wird auf die Entstehung eines Charge-Transfer-Komplexes (vgl. Kapitel 8.4) zurückgeführt. Dass die Bande nicht verschoben wird, sondern verbreitert, ist außerdem ein Hinweis darauf, dass nicht jede Carbonatgruppe wechselwirkt, sondern einige noch im Ursprungszustand vorliegen. Die UV/vis-Spektren lassen demnach die Annahme zu, dass es sich um eine koordinative Anlagerung von Eisen an die Carbonatgruppe des PC-Moleküls handelt.

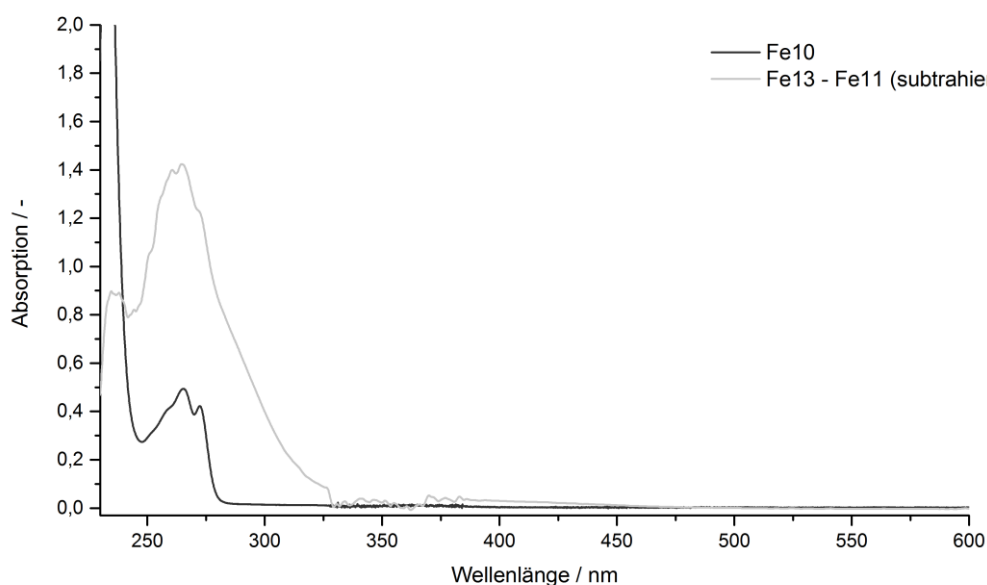


Abb. 10-31: Berechnetes Differenzspektrum von Fe13 und Fe11 nach 2 Wochen im Vergleich zum entsprechenden Fe10 Spektrum

Die Intensitätserhöhung kann auch auf eine Vergrößerung des konjugierten π -Systems hindeuten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Eisen mit mehreren organischen Carbonateinheiten gleichzeitig wechselwirken kann [119]. Stammen diese Carbonateinheiten aus unterschiedlichen Polymereinheiten, resultiert dies in einer Vernetzung, die wiederum die bereits in Kapitel 10.4.2. beobachtete Änderung der Löslichkeit erklären kann (vgl. [114]).

10.4.5 Thermische Analyse

Zur weiteren Charakterisierung der Ablagerungen, die sich aus den verdünnten Lösungen abscheiden, werden diese nun mit Hilfe thermischer Analyseverfahren weiter untersucht. Dies ist deshalb von besonderem Interesse, da in den realen Prozessen wesentlich höhere Temperaturen vorliegen, als sie bei der Wechselwirkung in Lösung vorherrschen. Die Beläge

entstehen in der Grenzschicht zwischen Metall und Formmassenschmelze, was im Fließkanal immer der Bereich ist, in dem sich aufgrund der Randbedingungen die höchsten Temperaturen einstellen.

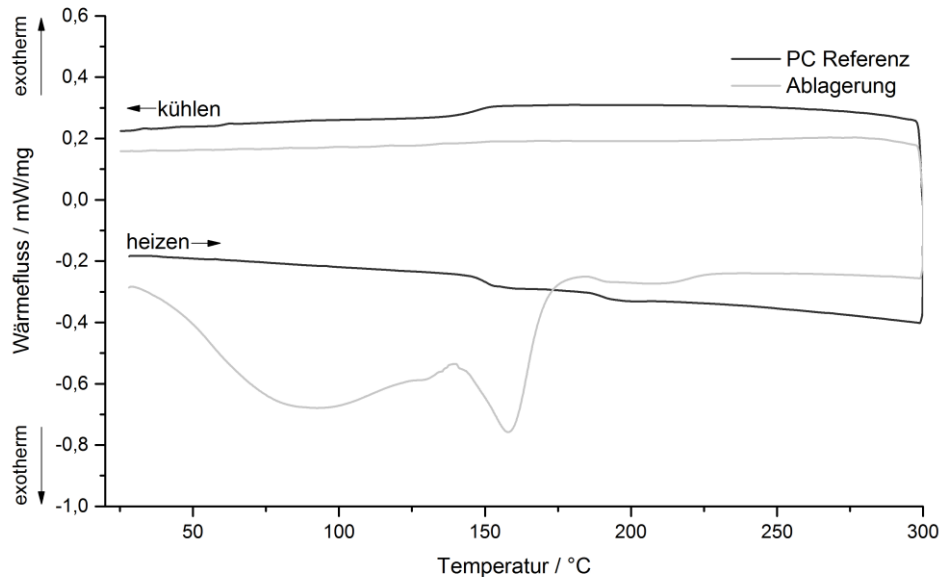


Abb. 10-32: Erster Lauf der DSC in Stickstoff von PC und Ablagerungen auf der Glaswand (Wärmefluss < 0 → endotherm)

Zunächst werden vergleichend zur entsprechenden Formmasse DSC-Messungen durchgeführt. In Abb. 10-32 ist jeweils der erste Lauf einer DSC-Messung dargestellt. Die Referenz zeigt bei ca. 145 °C den Glasübergang (T_g), wie er bei dieser Formmasse zu erwarten ist. Bei ca. 175 °C findet sich in der Heizphase ein zweiter Übergang. Dieser ist jedoch nicht weiter zuzuordnen. Zumal bei dieser Temperatur bei PC kein weiterer Übergang zu erwarten ist. . Trotzdem ist zu erkennen, dass die Ablagerung sich in der Heizphase deutlich anders verhält als PC. Bereits im Bereich unter 200 °C nimmt diese deutlich mehr Energie auf als die PC-Referenz. Der Verlauf der Kurve zeigt außerdem keine T_g mehr. Es sind aber ausgeprägte Reaktionspeaks zu erkennen. Es befinden sich also entweder noch Eisenionen in der Ablagerung, die noch nicht mit dem Polycarbonatmolekül wechselwirken konnten oder die bereits angelagerten Ionen reagieren noch mit weiteren Carbonateinheiten. Des Weiteren ist denkbar, dass der erste, breitere Peak eine bereits einsetzende Zersetzung der Ablagerung zeigt [120].

Der thermische Abbau der Ablagerung kann mit Hilfe der TGA untersucht werden. Zwar ist Sauerstoff zu gewissen Anteilen in der Schmelze gelöst, allerdings nur in geringen Konzentrationen. Da der thermische Abbau massiv vom Sauerstoffangebot abhängt, wird die TGA mit zwei unterschiedlichen Prozessgasen durchgeführt. Abb. 10-33 zeigt die TGA Kurve der Ablagerung und von PC als Referenz unter Stickstoff- sowie Sauerstoffatmosphäre. Zu

erwähnen ist, dass auch bei der Messung in Stickstoff ein gewisser Anteil Sauerstoff im Prozessgas zu erwarten ist, da sich bereits in der Gasflasche zu gewissen Teilen Sauerstoff in Form von Verunreinigungen befindet. Es zeigt sich, dass der Abbau der Ablagerung in beiden Fällen deutlich früher einsetzt als bei PC und zum Ende des Experiments in Sauerstoffatmosphäre deutlich weniger Rückstände im Tiegel verbleiben. Das Polymerkomplexe thermisch instabiler sind als das ursprüngliche Polymer bereits bekannt [110; 117; 118]. Allerdings ist zu sehen, dass der Abbau bis zur Prozesstemperatur von ca. 300 °C in beiden Fällen ähnlich stark stattfindet. Beide Kurven zeigen bei 300 °C einen Rückstand von ca. 80 w%. Somit ist in diesem Bereich die Anwesenheit von Sauerstoff in Bezug auf den thermischen Abbau nicht relevant. Ein Unterschied der beiden Kurven ist erst im Bereich > 350 °C zu erkennen. Die Komplexierung mit Eisen scheint die Carbonatgruppe derart thermisch zu schwächen, dass ein Abbau deutlich schneller voranschreitet als bei PC, das in beiden Fällen bis ca. 450 °C stabil ist.

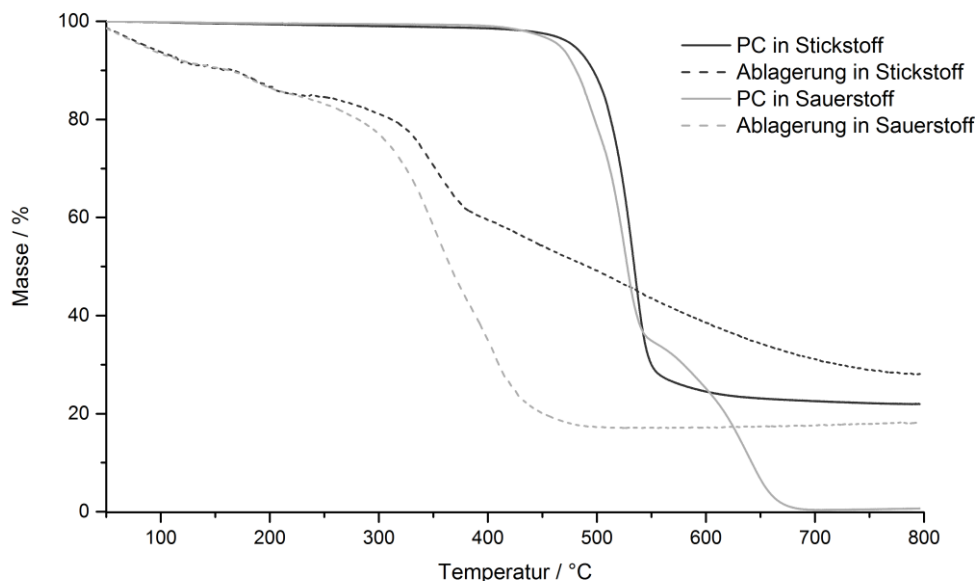


Abb. 10-33: TGA Kurven von PC und der Ablagerung an der Glaswand in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre

Die TGA zeigt außerdem, dass die Reaktionspeaks, die in der DSC der Ablagerung detektiert werden (Abb. 10-32), mit einem Masseverlust im gleichen Temperaturbereich der TGA korrelieren. Somit verläuft der thermische Abbau bereits im Temperaturbereich < 200 °C. Bereits gebildete Eisenkomplexe bauen sich also ab, während durch die Steigerung der Temperatur die Bildung weiterer Komplexe begünstigt wird. Ab ca. 300 °C steigt die Geschwindigkeit, mit der die Ablagerung sich zersetzt. Da bis zu diesem Zeitpunkt der Abbau unabhängig vom Prozessgas verläuft, ist er ausschließlich auf die Anwesenheit von Eisenionen zurückzuführen. Die Veränderung der thermischen Stabilität von verschiedenen Polyethylentypen bei Anwesenheit verschiedener Metalle wurde bereits von Gorghiu et. al. in

[121] untersucht. Dabei konnte der Effekt der Metallionen qualitativ eingeordnet werden, wobei Kupfer und Eisen den Abbau am stärksten beschleunigen, wohingegen Aluminiumionen erst deutlich später zu einem Abbau führen.

Es bleibt festzuhalten, dass der thermische Abbau des Polymers nicht die Ursache, sondern eine Folge der Wechselwirkungen ist, die auch zur Belagbildung führen. Die sogenannten Black Specks, die bereits in den einführenden Kapiteln erwähnt werden (s. Abb. 1-1), können demnach vermieden oder zumindest minimiert werden, wenn die Wechselwirkung der Polymermoleküle mit den Eisenionen unterbunden wird.

Auf die Analyse der Rückstände nach der TGA wird hier verzichtet, da diese Temperaturbereiche fernab der typischen Verarbeitungstemperaturen von PC liegen. Es ist jedoch zu erkennen, dass nur die Referenzmessung in Sauerstoff zum vollständigen Abbau des Polymers führt. Alle anderen Proben enthalten Bestandteile, zu deren Abbau offensichtlich Sauerstoff benötigt wird, da die Rückstände der Messungen in Stickstoff in beiden Fällen größer sind. Es ist wahrscheinlich, dass die Rückstände der Belagproben in beiden Fällen hauptsächlich aus Eisen bestehen, da dieses bei Temperaturen bis 800 °C nicht in flüchtige Komponenten umgewandelt wird. Der Feststoffanteil der Lösung Fe13, aus der sich der Belag abgeschieden hat, enthält ca. 17 w% Eisen, was in etwa dem Rückstand nach der TGA Analyse der Ablagerung in Sauerstoff entspricht. Bereits ab ca. 450 °C bleibt das Gewicht der Probe konstant, was vermuten lässt, dass alle organischen Bestandteile des Belags thermisch abgebaut sind. Zum Vergleich hinterlässt die PC-Referenz in der TGA keinerlei Rückstände, was verdeutlicht, dass ein vollständiger thermischer Abbau der organischen Komponente möglich ist.

In Stickstoffatmosphäre bleibt sowohl bei PC als auch bei der Messung der Ablagerung mehr Rückstand im Tiegel zurück, als bei der Messung in Sauerstoff. Betrachtet man die Differenz der Kurven zeigt sich jedoch, dass der Unterschied zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre bei der Ablagerung geringer ist. Der thermische Abbau schreitet dort also auch in Stickstoff weiter fort als bei PC ohne Eisen. Dies ist ein weiteres Anzeichen dafür, dass die Polymerkette durch die Wechselwirkung mit Eisen thermisch geschwächt wird. Die Kurve der Ablagerung in Stickstoff hat außerdem noch keinen Grenzwert erreicht, was darauf schließen lässt, dass sich die beiden Kurven bei längerer Messung noch weiter angleichen.

10.4.6 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit verdünnten Polycarbonatlösungen

Hier werden nun die Hauptlegierungsbestandteile des Stahls, Eisen und Chrom hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Wechselwirkung mit PC-Molekülen untersucht. Diese Untersuchungen

können nur an PC durchgeführt werden, da sie in Lösung stattfinden und kein geeignetes Lösungsmittel für PA vorhanden ist.

Es zeigt sich, dass sich in Lösungen, die Eisenionen und PC enthalten, bereits visuell eine Veränderung stattfindet. Die ursprüngliche Lösung ist leicht gelblich. Mit der Zeit verfärbt sie sich braun und es entsteht eine Ablagerung an der Glaswand der Laborflasche, in der die Lösung lagert. Chromionen verursachen keine vergleichbare Veränderung der Lösung.

Im Spektrum dieser Ablagerung zeigen sich zu, großen Teil ähnliche Veränderungen am Polycarbonatmolekül, wie in den Belägen (s. Abb. 10-27). Vor allem Banden, die durch die organische Carbonateinheit verursacht werden, zeigen eine Verbreiterung. Es liegt demnach nahe, dass die Veränderungen durch die Wechselwirkung von Eisenionen mit PC-Molekülen verursacht werden. Diese können entweder als elektrostatische Wechselwirkung oder als Komplexierung des PC-Moleküls an das Eisenion stattfinden. Um dies weiter aufzuklären sind die Lösungen mittels UV/vis Spektroskopie weiter untersucht worden. Dort zeigt sich, dass es sich hier um eine Komplexierung des PC-Moleküls handelt (s. Abb. 10-30). Das Eisenion wechselwirkt mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome in der PC-Kette. Es ist denkbar, dass ein Ion in der Lage ist, mehrere Sauerstoffatome zu binden. Deshalb kann es zu einer Vernetzung kommen, die die Molmasse der Formmasse sprunghaft ansteigen lässt. Die damit verbundene Viskositätssteigerung kann eine Ursache dafür sein, dass sich die Beläge auf der Stahloberfläche anlagern. Denkbar sind auch Entmischungsvorgänge durch die Veränderung am PC-Molekül.

Die thermischen Eigenschaften der Ablagerung aus der Lösung unterscheiden sich deutlich von denen des ursprünglichen Polycarbonats. In der DSC zeigt die Ablagerung bereits ab Raumtemperatur eine deutlich höhere Energieaufnahme (s. Abb. 10-32). Es laufen also beim Erwärmen der Ablagerung noch Reaktionen ab, die aber mit der Analytik, die hier zur Verfügung steht, nicht mehr weiter identifiziert werden können. Da sich aber in der TGA (s. Abb. 10-33) zeigt, dass schon bei geringen Temperaturen ein Masseverlust zu detektieren ist, könnten die Unterschiede in der DSC auf Abbaureaktionen zurückzuführen sein. Weiterhin ist denkbar, dass sich in der Probe noch Eisenionen befinden, die beim Erwärmen mit PC-Molekülen reagieren.

10.5 Wechselwirkungen in verdünnten Diphenylcarbonatlösungen

Da die Identifikation der Wechselwirkungen zwischen PC und Eisenionen nur in verdünnten Lösungen möglich sind, muss ein geeignetes Lösemittel für das Polymer vorhanden sein, um die hier entwickelte Methodik anwenden zu können. Da Polymere oft nur schwer oder teilweise überhaupt nicht löslich sind, soll die in Kapitel 10.4 beschriebene Methodik auf eine

niedermolekulare Modellsubstanz für PC angewendet werden. So wird eine mögliche Übertragbarkeit auf andere Polymere überprüft. Ist dies gegeben, besteht zukünftig die Möglichkeit, eine ähnliche Methodik auch für schwer bis nicht lösliche Polymere zu entwickeln.

Als Modellsubstanz für Polycarbonat wird Diphenylcarbonat (DPC) verwendet. Dessen Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass es genau eine Monomereinheit des BPA-PC darstellt. In Abb. 10-34 ist die Strukturformel von DPC dargestellt. Die Carbonatgruppe ist ebenfalls von zwei Phenylringen umgeben, was eine ähnliche Elektronen- und damit Ladungsverteilung in dieser Molekülregion zur Folge hat. Es ist davon auszugehen, dass die für PC identifizierte Komplexbildung deshalb ebenfalls an diesem Molekül stattfindet.

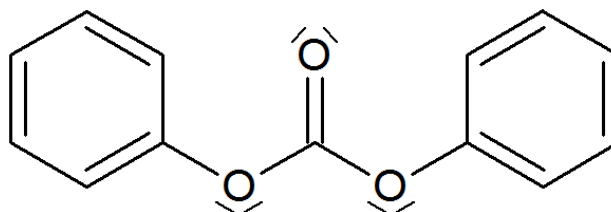


Abb. 10-34: Strukturformel von Diphenylcarbonat

Analog zu den verdünnten Lösungen mit PC (vgl. Kapitel 7.3) werden Lösungen von DPC und Fe(III)Cl mit einer Stoffmengenkonzentration von 0,01 mmol/ml in Methylenchlorid angesetzt. Zusätzlich wird eine Mischung der beiden Stammlösungen zur Beobachtung der Wechselwirkung hergestellt.

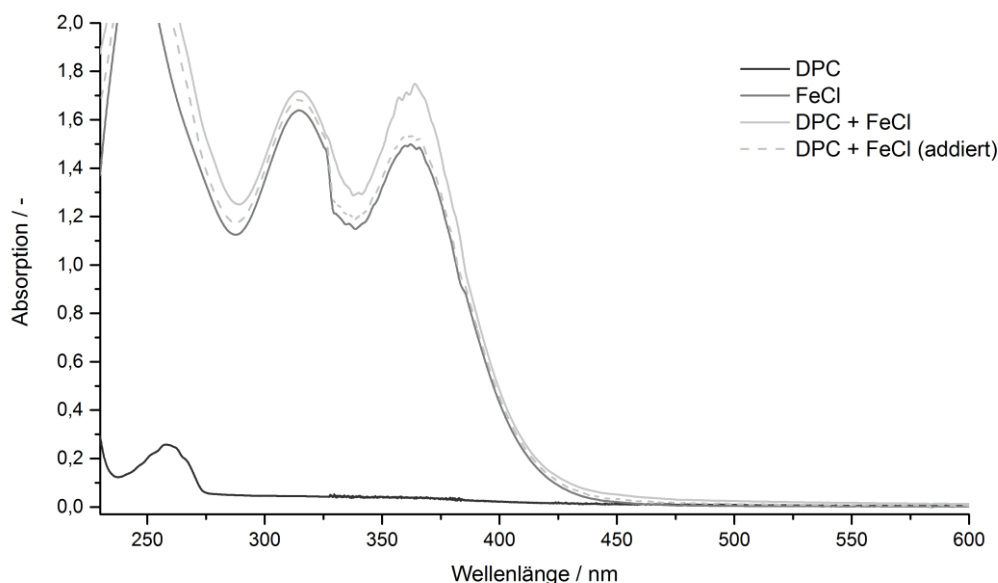


Abb. 10-35: UV/vis-Spektren der Lösungen mit DPC und graphische Addition von DPC und FeCl (48 Stunden)

In Abb. 10-35 ist zu sehen, dass sich das UV/vis-Spektrum der Mischung (DPC+FeCl) nach 48 Stunden geringe Abweichungen von den beiden Spektren der Grundsubstanzen zeigt. Dies

entspricht zunächst dem Verhalten, was in Abb. 10-29 bezüglich der Wechselwirkung von Eisenionen und Polycarbonat beobachtet werden kann.

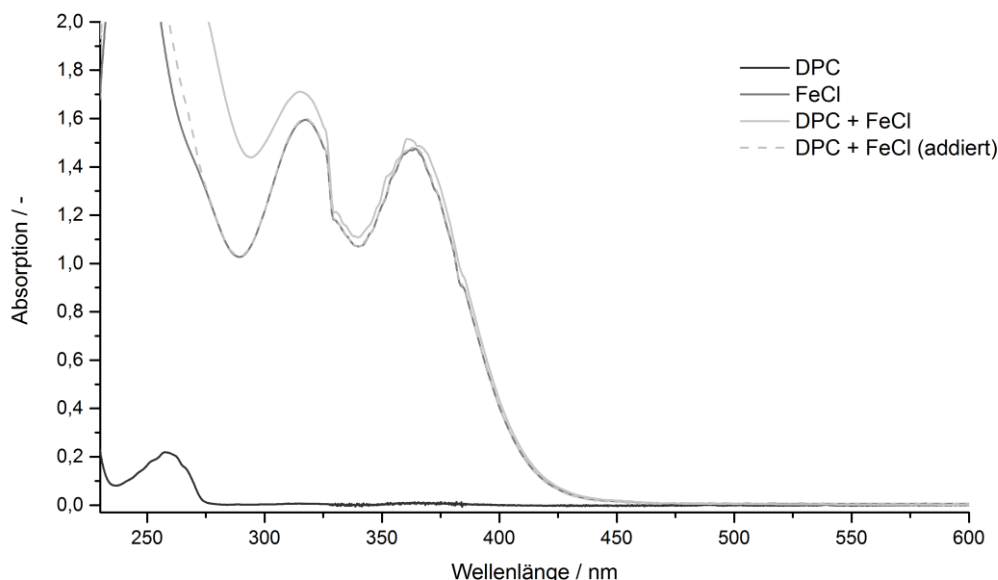


Abb. 10-36: UV/vis-Spektren der Lösungen mit DPC und graphische Addition von DPC und FeCl (2 Wochen)

Nach 2 Wochen zeigt sich eine Veränderung im Spektrum (s. Abb. 10-36). Das UV/vis-Spektrum der Mischung (DPC+FeCl) weicht nun deutlich von der Summe der Einzelspektren ab. Die Unterschiede zeigen sich im gleichen Wellenlängenbereich, wie es bereits bei PC beobachtet werden (vgl. Abb. 10-29 und Abb. 10-30).

Die Unterschiede zwischen den Spektren von Mischung und der mathematischen Addition der Stammlösungen zeigen, dass hier, wie bei PC, eine koordinative Wechselwirkung stattfindet. Da sich die Änderungen im gleichen Wellenlängenbereich zeigen und aufgrund der Tatsache, dass sich DPC und PC in ihrer Elektronen- und Ladungsverteilung im Bereich der Carbonatgruppe nicht unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung in beiden Fällen gleich ablaufen.

Die Untersuchungen mit der Modells substanz bestätigen somit zum einen die Ergebnisse, die sich im Laufe der Untersuchungen von Polycarbonat gezeigt haben. Zum anderen zeigt sich, dass sich diese Methodik zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Polymermolekülen und Metallionen eignet. Somit ist es auch möglich, nicht bzw. schwer lösliche Polymere zu untersuchen, wenn sich eine geeignete Modells substanz findet.

Aufgrund der niedermolekularen Bestandteile scheidet sich aus der Mischung DPC+FeCl kein Niederschlag ab. Dadurch ist eine weitergehende Analyse mit Hilfe der FTIR Spektroskopie sowie den thermischen Analyseverfahren in diesem Fall nicht möglich.

10.5.1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit verdünnten Diphenylcarbonatlösungen

Da die vollständige Aufklärung der Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Schmelze und Stahl voraussetzen, dass das Polymer gelöst werden kann, ist universelle Anwendbarkeit der entwickelten Systematik nicht gegeben. Viele Polymere sind nicht oder nur in sehr aggressiven Stoffen löslich. Die Untersuchungen, die zur Aufklärung der kritischen Legierungsbestandteile dienen (s. Kapitel 10.4), sind dann aber nicht durchführbar.

Nachdem in den vorherigen Kapiteln (10.2 und 10.3) gezeigt werden kann, dass die stattfindende Wechselwirkung von PC an der organischen Carbonateinheit stattfindet, wird eine niedermolekulare Modellschubstanz ausgewählt, die diesen Molekülabschnitt möglichst exakt wiedergibt. Diphenylcarbonat enthält eine organische Carbonateinheit, die wie in PC, auf beiden Seiten an einen Phenylring gebunden ist.

Die UV/vis Spektroskopie an Lösungen, die analog zu den PC Lösungen in Kapitel 10.4 angesetzt werden, zeigt, dass sich mit der Zeit ähnliche Veränderungen am Spektrum ergeben, wie mit PC. Die Komplexbildung des Diphenylcarbonats mit Eisen läuft also ähnlich ab, wie die analoge Reaktion mit PC.

Kennt man aus Voruntersuchungen die Molekülregion aus der Polymerkette, die zur Wechselwirkung mit Metallionen neigt, kann eine niedermolekulare Modellschubstanz definiert werden, an der stellvertretend ein kritischer Legierungsbestandteil identifiziert werden kann. Dadurch steigt die Zahl an Kombinationen, die mit der hier entwickelten Systematik untersucht werden kann beträchtlich. Wichtig ist, dass die relevante Molekülregion exakt abgebildet wird und für die Modellschubstanz ein geeignetes Lösungsmittel vorhanden ist.

11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Phänomen der Belagbildung auf Stahloberflächen in der Kunststoffverarbeitung systematisch untersucht. Da Belagbildung mit Adhäsion einhergeht, werden zunächst die dafür relevanten Parameter identifiziert. Anschließend werden die Wechselwirkungen, in der Grenzfläche Kunststoff/Metall detaillierter betrachtet. So sollen die Mechanismen, die in der Belagbildung resultieren, aufgedeckt werden und dadurch erste allgemeingültige Ansätze zu deren Vermeidung abgeleitet werden. Alle hieraus abgeleiteten Ergebnisse und Schlussfolgerungen gelten ausschließlich für die untersuchten Bisphenol-A-Polycarbonat und Polyamid 6/66 Formmassen. Es ist zwar denkbar, dass ähnliche Mechanismen in anderen Polymeren ablaufen, jedoch sind dafür freie Elektronenpaare zwingend erforderlich. Dem gegenüber steht, dass auch bei Polymeren ohne freie Elektronenpaare, wie zum Beispiel Polyethylen (PE), Belagbildung während der Verarbeitung beobachtet wurde. Allerdings findet die Belagbildung in diesem Fall häufig erst auf den Kühlwalzen statt und wird in der Regel einer Additivmigration zugeschrieben, die sich, nachdem sie die Oberfläche erreicht haben, auf den Walzen ablagern [122–124]. Es gilt dabei aber zu beachten, dass auch eine Wechselwirkung der Additive mit den Eisenionen in der Schmelze denkbar ist. In [125] wird die Veränderung des Farbwerts von Polyethylen durch das Vorhandensein von Metallionen belegt. Des Weiteren können durch Oxidationsvorgänge während der Verarbeitung Sauerstoffatome, die freie Elektronenpaare tragen, in die Kette eingebracht werden.

Abb. 11-1 zeigt die systematische Vorgehensweise und wie die Ergebnisse und deren Interpretationen im Zusammenhang stehen. Ausgehend vom beobachteten Phänomen werden zunächst systematische Untersuchungen an drei Modellsystemen durchgeführt. Erste Erkenntnisse werden in stehender Schmelze ermittelt, da hier kontrollierter Kontakt zwischen Stahl und der Polymerschmelze hergestellt werden kann. Darauf aufbauend folgen Untersuchungen an bewegter Schmelze, wodurch die mit stehender Schmelze ermittelten Zusammenhänge auf den realen Prozess übertragen werden. Zuletzt wird in verdünnten Polycarbonatlösungen untersucht, welche Art der Wechselwirkung in der Grenzschicht stattfindet.

In stehender Schmelze (s. Kapitel 7.1/8.1) zeigt sich, dass die Adhäsion der Formmasse auf den Stahloberflächen in gewissem Maß von den Verfahrensparametern abhängt. Für beide Polymere können die Parameter ermittelt werden, die zu möglichst großer Haftung führen.

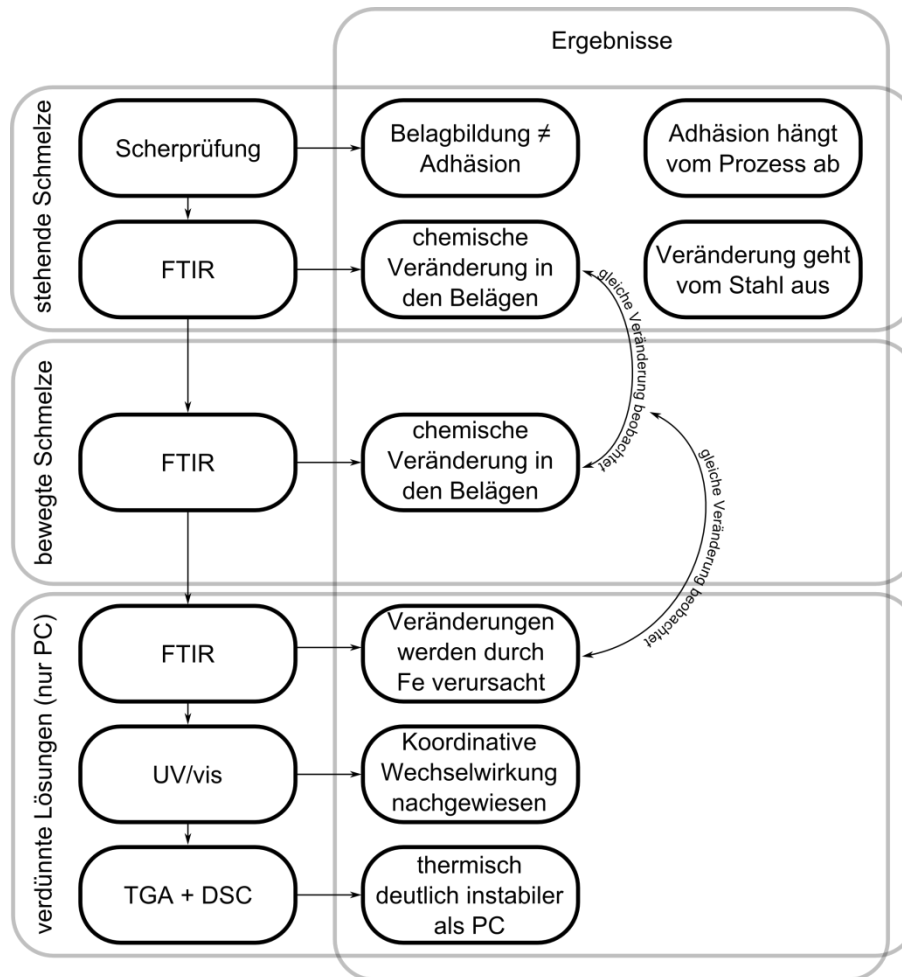


Abb. 11-1: Darstellung der angewandten Systematik und der daraus ermittelten Zusammenhänge

Da die Grenzflächen zwischen Polymer und Stahloberfläche nach Scherprüfung zugänglich sind, werden im Anschluss mit Hilfe einer FTIR Technik in gerichteter Reflexion, die dünnen Beläge auf den Stahloberflächen spektroskopisch untersucht (s. Kapitel 8.2). Beide Polymere zeigen hier Veränderungen bei Banden, die den funktionellen Gruppen - der Carbonateinheit in PC bzw. der Amidgruppe in PA - zugeordnet werden können. Je dicker die Schicht ist, desto weniger ausgeprägt ist die spektrale Veränderung, da diese von der Stahloberfläche ausgeht. Unabhängig davon, welcher Natur die stattfindende Wechselwirkung ist, bildet sich ein Gradient in den dünnen Belägen aus, dessen Maximum direkt auf der Stahloberfläche liegt. Jedoch ist eine hohe Adhäsionskraft, die in den Scherprüfungen ermittelt wird, nicht gleichzusetzen mit einer starken Belagbildung oder umgekehrt. Im speziellen Fall des flammgeschützten Polyamids zeigt sich, dass sich zwar ein Belag auf der Stahloberfläche bildet, dieser aber keinerlei Haftung zur restlichen Formmasse aufweist. Innerhalb des Belages ist neben der Veränderung im Bereich der funktionellen Gruppe eine Anreicherung des Flammenschutzmittels zu beobachten. Neben den Prozessbedingungen hat also auch die Additivierung der Formmasse in diesem Fall Einfluss auf die Adhäsion an der Stahloberfläche.

Dies muss nicht für jede Art der Additivierung gelten, es ist aber wichtig diesen Aspekt ebenfalls zu bedenken.

Abbaureaktionen oder andere Vorgänge, die in einer Veränderung der Polymerkette resultieren würden, können aufgrund der geringen Veränderungen im FTIR-Spektrum ausgeschlossen werden. Dies bestätigen auch XPS-Messungen an denselben Proben [28]. Die detektierten Bandenverschiebungen können aber mit einer Anlagerung von Metallionen an die funktionellen Gruppen erklärt werden.

Die systematische Untersuchung von verdünnten Polycarbonatlösungen (s. Kapitel 7.3) kann dies weiter aufklären. Zunächst ist eine Wechselwirkung von Eisenionen mit den Polycarbonatmolekülen durch eine Farbänderung der Lösung mit bloßem Auge sichtbar. Wechselwirkungen mit Chrom, das ebenfalls in großer Menge im Stahl vorkommt, können nicht beobachtet werden.

Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung eine dünne Ablagerung an der Glaswand des Laborkolbens ab. Das bedeutet, dass sich die Löslichkeit des Polymers verändert. Die Ablagerung ist in ausreichendem Maß vorhanden, um weitergehender FTIR-Spektroskopie zugeführt zu werden. Dort zeigt sich, dass die Wechselwirkung in der Lösung zu gleichen spektralen Veränderungen führt, wie sie auf der Stahloberfläche beobachtet werden.

Die Ablagerung kann außerdem thermisch mit Hilfe von DSC und TGA untersucht werden. Die DSC zeigt, dass sich das Schmelzverhalten im Vergleich zur Polycarbonat Formmasse drastisch verändert. TGA Kurven in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre zeigen außerdem, dass die Ablagerungen deutlich früher thermisch abbauen. Bereits bei der Prozesstemperatur von 320 °C sind ca. 20-25 % der Substanz abgebaut. Die Polycarbonat Formmasse hingegen zeigt bis ca. 500 °C keinerlei Masseverlust.

Die Farbänderung, die bereits in der Lösung sichtbar ist, legt außerdem nahe, dass die Wechselwirkungen koordinativer Natur sind. Mit Hilfe der UV/vis-Spektroskopie können in der Lösung sogenannte Charge-Transfer-Komplexe nachgewiesen werden. Dass Metallionen mit den freien Elektronenpaaren, die sich in den funktionellen Gruppen der Polymere befinden, Komplexe bilden können, ist aus der Literatur hinreichend bekannt [36; 82].

Mit Hilfe einer geeigneten Modellschubstanz kann gezielt nachgewiesen werden, dass sich auch in deutlich kleineren Molekülen solche Komplexe bilden können. Ist demnach eine geeignete Modellschubstanz verfügbar, können Polymere - unabhängig von deren Löslichkeit - nach der hier entwickelten Methodik hinsichtlich ihrer Neigung, mit bestimmten Legierungsbestandteilen in Wechselwirkung zu treten, untersucht werden.

Zusammenfassend können die Ergebnisse in Anlehnung an Kapitel 2 in Abb. 11-2 dargestellt werden. Zunächst diffundieren Eisenionen in die Schmelze (vgl. [114]), wobei sich

ein in die Schmelze hinein negativer Konzentrationsgradient einstellt (Abb. 11-2, 1). Die ursprüngliche Hypothese, der Belag bestünde aus niedermolekularen Bestandteilen der Schmelze, hat sich für die hier untersuchten Kombinationen nicht bestätigt. Je nach Legierung ist nicht auszuschließen, dass auch andere Metallionen zur Diffusion fähig sind. In der Schmelze wechselwirken diese Ionen mit den Polymerketten (Abb. 11-2, 2) und führen über eine Komplexierung zur Belagbildung. Es sind dabei auch Vernetzungspunkte wahrscheinlich, indem ein Ion mit Segmenten aus unterschiedlichen Polymerketten wechselwirkt. Die Anhaftung des Belags auf der Stahloberfläche kann dabei durch Hinterschnitte in kleinsten Kavitäten oder aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen erfolgen (Abb. 11-2, 3). Die kovalente Anbindung des Polymers kann ausgeschlossen werden (vgl. [28]). Welcher Mechanismus überwiegt, ist vom Oberflächenzustand der Stahloberfläche abhängig bzw. von den vorhandenen Legierungsbestandteilen und deren Diffusionsneigung in die Schmelze. Formmassebestandteile können einen Einfluss auf die Adhäsion der Formmasse haben, den hier offengelegten Mechanismus der Belagbildung aber nicht unterbinden. Die Variation von Prozessparametern bietet hingegen weder die Möglichkeit die Adhäsion, noch die Belagbildung zu verhindern.

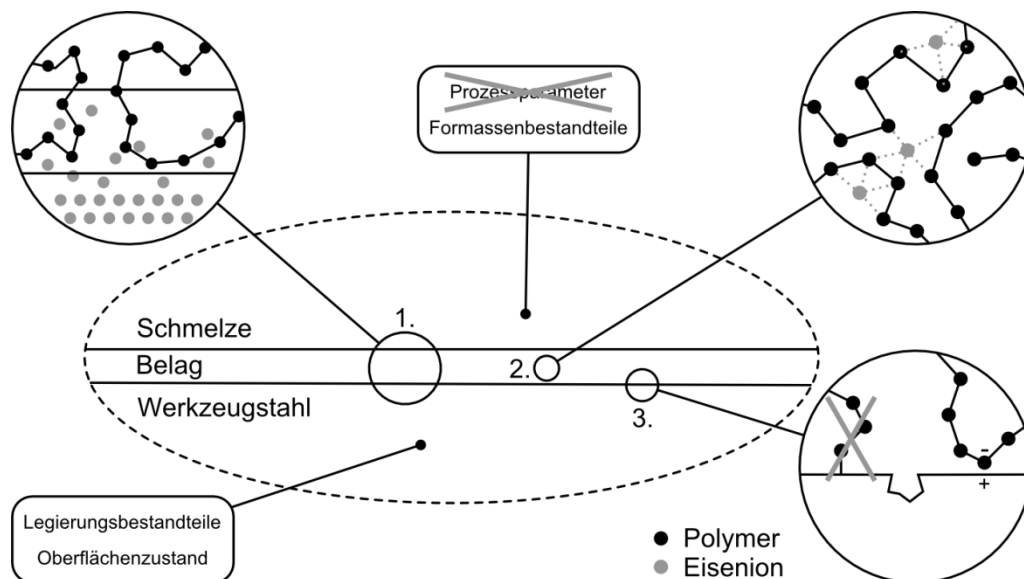


Abb. 11-2: nachgewiesene Zusammenhänge in der Grenzschicht Polymer/Metall

Vorrangig für die Vermeidung von Belägen ist demnach, dass die Diffusion von Metallionen aus der Stahloberfläche vermieden wird. Gelangen diese Ionen in die Schmelze, sind sie in der Lage, mit bestimmten Segmenten der Polymerkette zu wechselwirken. Durch die Komplexierung der Eisenionen an die funktionellen Gruppen in der Polymerkette werden verschiedene Eigenschaften der Polymere derart verändert, dass sie innerhalb der sonst üblichen Prozessfenster nicht mehr verarbeitet werden können. Vor allem die thermische Stabilität und das Aufschmelzverhalten ändern sich stark zum Negativen. Außerdem ist

denkbar, dass parallel Eigenschaften, die in der späteren Anwendung des Formteils wichtig sind, verändert werden. Selbst wenn die Wechselwirkungen nicht ausreichen, um Beläge zu verursachen, gelangen veränderte Polymermoleküle in das Formteil und können, abhängig von der Anwendung, Probleme hervorrufen, die es zu vermeiden gilt, da nicht bekannt ist, welche Auswirkung eine solche Veränderung auf molekularer Basis hinsichtlich der Anwendung hat.

Aufbauend auf diesen neu gewonnenen Erkenntnissen werden abschließend die eingangs gestellten Fragen, soweit möglich, beantwortet (s. Seite 4):

Welcher Natur sind die ablaufenden Wechselwirkungen?

Die Wechselwirkungen, die in der Grenzschicht Kunststoffschmelze / Stahloberfläche ablaufen, sind koordinativer Natur. Eisenionen sind in der Lage aus dem Stahl in die Schmelze zu diffundieren [77; 114]. Dort interagieren diese mit den freien Elektronenpaaren der doppelt gebundenen Sauerstoffatome, die sich im Polymermolekül befinden. Dadurch ändert sich das thermische Verhalten der Polymerkette. Welchen Wechselwirkungen die Anlagerung an die Stahloberfläche unterliegt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden und sollte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. Aufgrund weiterführender Untersuchungen konnte eine kovalente Anbindung jedoch ausgeschlossen werden (vgl. [28]).

Welche Prozessparameter, Formmassenbestandteile oder Gefügebestandteile haben einen Einfluss auf die Belagbildung?

Der Einfluss von Prozessparametern auf die Belagbildung lässt sich aus den gewonnenen Erkenntnissen nicht ableiten. Die gemessenen Maximalkräfte aus der Scherprüfung zeigen zwar bei Polycarbonat einen Einfluss von Presstemperatur und -zeit, jedoch geht diese Belagbildung nicht zwingend mit einer Adhäsion einher. Das Gleiche gilt im Fall von Polyamid für Presstemperatur und die Additivierung. Vielmehr lässt sich die Belagbildung auf die Diffusion von Eisenionen und deren Wechselwirkung mit den jeweiligen Polymerketten zurückführen. Diese findet bereits in der Schmelze statt und lagert sich daraus auf dem Stahl ab. Somit sind für Polycarbonat und Polyamid die chemische Struktur der Polymerkette und die vorhandenen Legierungsbestandteile nach den Ergebnissen dieser Arbeit weit bedeutsamer hinsichtlich der Neigung zur Belagbildung. Außerdem gilt es zu beachten, dass andere Schmelzebestandteile die Diffusion aus der Stahloberfläche begünstigen können, ohne dass diese Bestandteile selbst mit den Metallionen wechselwirken.

Können allgemein gültige Ansätze verfolgt werden, um die Belagbildung in Zukunft zu minimieren oder sogar zu verhindern?

Können die Ergebnisse im Hinblick auf die Entwicklung von neuen Beschichtungssystemen genutzt werden?

Diese beiden Fragen können aufgrund der vorliegenden Ergebnisse am besten gemeinsam beantwortet werden. Beide hier betrachteten Polymere interagieren mit Eisenionen, die aus der Stahloberfläche in die Kunststoffschmelze diffundieren. Nun ist Eisen ein zentrales Element einer jeden Stahllegierung und kann nicht substituiert werden. Jedoch kann die Diffusion der Ionen mit Hilfe einer Beschichtung auf der Stahloberfläche unterbunden oder zumindest stark verlangsamt werden. Alternativ ist es denkbar, mit Hilfe einer Beschichtung die Ablagerung der entstehenden Komplexe an der Oberfläche zu verhindern, indem die Oberflächenenergie der Werkzeuge derart verändert wird, dass die Beläge sich nicht festsetzen können. Diese Möglichkeit unterbindet jedoch nicht die Wechselwirkungen selbst, was die bereits erwähnten Nachteile mit sich bringt.

Alternativ können Metalldesaktivatoren zum Einsatz kommen, die stärker mit den Ionen interagieren als die Polymerkette und sie auf diese Weise abfangen. Auf diese Weise stehen sie nicht mehr für Wechselwirkungen mit den Polymeren zur Verfügung, wodurch die Ursache der Belagbildung unterbunden wird. Diese Art von Additiven wird bereits großtechnisch eingesetzt und dient dabei in der Regel zur thermischen Stabilisierung von Polymeren, die in ihrer Anwendung ständigem direkten Metallkontakt ausgesetzt sind - z. B. in Kabelummantelungen [126; 127].

12 **Ausblick**

Die Wechselwirkung der Polycarbonatmoleküle mit Eisenionen konnte im Rahmen dieser Arbeit weitgehend aufgeklärt werden. Die Ergebnisse aus der FTIR Spektroskopie an Polyamid und dessen Belägen auf Stahloberflächen legen nahe, dass dort ähnliche Mechanismen ablaufen, wie mit PC. Um dies mit Sicherheit sagen zu können, sind tiefgreifendere Untersuchungen an Polyamidformmassen notwendig. In einem umfangreichen Lösungsmittelscreening könnten geeignete Lösemittel und entsprechende Salze identifiziert werden. Damit wären die Methodik, wie sie hier in Kapitel 10.4 dargelegt ist, auch für PA möglich. Parallel können die Wechselwirkungen mit niedermolekularen Modellsubstanzen untersucht werden. Hierbei sollte aber auch Chrom mit in die Betrachtungen einbezogen werden, da dessen Wechselwirkung im Rahmen dieser Arbeit nur für PC ausgeschlossen werden konnte.

Wichtig ist außerdem, andere Legierungen bzw. Legierungsbestandteile in die Betrachtungen mit aufzunehmen. Dadurch können im Lauf der Zeit für jedes Polymer besonders kritische Elemente identifiziert werden, die es beim Anlagenbau zu vermeiden gilt.

Des Weiteren sollten Beschichtungssysteme hinsichtlich Ihrer Durchlässigkeit für Metallionen untersucht werden. Wenn verhindert wird, dass die Ionen in die Schmelze gelangen, können die identifizierten Wechselwirkungen von vornherein ausgeschlossen werden. Allgemein sollte das Diffusionsverhalten verschiedener Legierungsbestandteile in die Schmelze genauer beleuchtet werden. Welche Legierungsbestandteile neigen zu Diffusion, welche Polymere oder Additive begünstigen diese?

Darüber hinaus sollte überprüft werden, ob sich die neuen Erkenntnisse auf andere Formmassen übertragen lassen. Polycarbonat und Polyamid enthalten in ihrer Polymerkette sowohl Dipole als auch freie Elektronenpaare. Viele Polymeren, die ebenfalls für Belagbildung bekannt sind, z.B. Polyolefine und COC, weisen keine dieser beiden Eigenschaften auf. Es ist somit unwahrscheinlich, dass dort an intakten Polymermolekülen dieselben Mechanismen ablaufen können. Untersuchungen in [121] zeigen, dass der direkte Kontakt verschiedener Polyethylene mit Eisenoberflächen den thermisch-oxidativen Abbau des Polymers begünstigt. Es gilt zu untersuchen, ob diese Effekte auch durch Eisenionen ausgelöst werden können. Es ist jedoch denkbar, dass nach oxidativem Abbau, der sehr häufig mit der Addition von Sauerstoffatomen an die Kette einhergeht, solche Vorgänge möglich sind.

Außerdem kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Additivierung anderer Formmassen eine Rolle spielt. So werden zum Beispiel verschiedene Stearate als Fließhilfen

eingesetzt, die ebenfalls in der Lage sein können, Wechselwirkungen mit Metallionen einzugehen.

Die entwickelte Systematik ist ein erster Schritt die Vorgänge in der Grenzschicht Schmelze/Stahloberfläche aufzuklären. Es gilt nun, diese Systematik auch auf andere Werkstoffkombinationen anzuwenden und die dort auftretenden Wechselwirkungen zu betrachten. Außerdem ist es denkbar, die Systematik hinsichtlich der Betrachtung von Additiven zu erweitern. Zwar konnte in dieser Arbeit keine Beteiligung der Additive auf die Belagbildung nachgewiesen werden, aber dies schließt nicht aus, dass ein anderes Additiv als die hier betrachteten dazu in der Lage ist. So können die Stahloberflächen – beschichtet oder nicht – im Presswerkzeug gezielt mit Additiven in Reinform in Kontakt gebracht werden. Da Additive in der Regel niedermolekulare Stoffe sind, können auch die Untersuchungen in Lösung mit Additiven durchgeführt werden. So können Polymer und Additivierung noch differenzierter betrachtet werden.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Black Specks (im roten Kreis) in einer spritzgegossenen Schutzbrille	1
Abb. 2-1:	Darstellung einiger möglicher Zusammenhänge, die zur Belagbildung führen können	3
Abb. 3-1:	Mechanismus der kovalenten Anbindung von PMMA auf Al_2O_3 [15]	6
Abb. 3-2:	Simulationsergebnis von Delle et. al. Die adsorbierten Kettensegmente an der Stufe in der Nickeloberfläche sind rot gekennzeichnet [18].	7
Abb. 3-3:	Aus dem Stand der Forschung abgeleitete Zusammenhänge	10
Abb. 5-1:	Carbonylgruppe mit Partialladungen verursacht durch Elektronegativitätsunterschiede und deren Wechselwirkung mit einem Eisenion	15
Abb. 5-2:	Schematische Darstellung von Wasserstoffbrücken (rot) am Beispiel von Essigsäure	16
Abb. 5-3:	Übergänge von Ionischer zu kovalenter Bindung [30] KZ: Koordinationszahl $R_a:R_b$: Verhältnis der Ionenradien	17
Abb. 5-4:	Anordnung von Na^+ (kleine Kugeln) und Cl^- (große Kugeln) im Kristallgitter [30].	18
Abb. 5-5:	Darstellung des O_2 Moleküls nach Lewis.....	19
Abb. 5-6:	Partialladungen in CO_2 und H_2O	19
Abb. 5-7:	Skizzierte Wechselwirkungen innerhalb von Materie und an deren Oberfläche... ..	21
Abb. 5-8:	Zusammengewachsene Körner mit Korngrenzen. Im mittleren Korn sind Gitterfehler wie Versetzungen und Fehlstellen zu erkennen [42].....	22
Abb. 5-9:	Metalloberfläche Links: im Vakuum	23
Abb. 5-10:	Einbau von Kohlenstoff, Eisen und Nickel im X5 Cr Ni 18 10 [43]	24
Abb. 5-11:	Schematische Struktur kristalliner (grau hinterlegt) und amorpher Bereiche [46]	24
Abb. 5-12:	links: überwiegend adhäsives Verhalten; rechts: überwiegend kohäsives Verhalten [48]	25
Abb. 5-13:	Grenzflächenspannungen bei der Benetzung von Oberflächen	26
Abb. 5-14:	Schematische Darstellung mechanischer Adhäsion [59]	28
Abb. 5-15:	schematische Darstellung der Entstehung der EDS [61]	28
Abb. 6-1:	Strukturformel von PC	31
Abb. 6-2:	Strukturformel von: oben PA6 unten PA66.....	33
Abb. 7-1:	Einordnung der Untersuchungen mit stehender Schmelze im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung	36
Abb. 7-2:	Beheizbares Werkzeug in der Hydraulikpresse.....	37
Abb. 7-3:	Eingebettete und geschliffene Metallrunde zur Probenpräparation mit stehender Schmelze.....	38

Abb. 7-4:	ausgebaute Probe nach dem Pressversuch (links) und aufgebrochene Probe nach der Scherprüfung (rechts)	38
Abb. 7-5:	Einordnung der Untersuchungen mit bewegter Schmelze im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung	39
Abb. 7-6:	Extruderplättchen a) vor Extrusion b) nach Extrusion mit Kunststoffschicht c) nach Extrusion, ohne Kunststoffschicht	40
Abb. 7-7:	Einordnung der Untersuchungen an verdünnten Lösungen im Kontext der abgeleiteten Einflussgrößen aus dem Stand der Forschung	41
Abb. 8-1:	Beispielhafte Kraft-Weg-Kurven aus der Scherprüfung	43
Abb. 8-2:	Modell Zweimassenschwinger	44
Abb. 8-3:	Prinzip der Spektroskopie mit streifendem Einfall	45
Abb. 8-4:	Schema der Sensorik zur Stippendetektion im Fließkanal	47
Abb. 8-5:	Signalverläufe der Lichtstreuung (links) und der Ultraschalldämpfung aus einem früheren Projekt [84]	47
Abb. 8-6:	Livebild der Schmelzeüberwachung: Lichtstreuung und Diode	48
Abb. 8-7:	Livebild der Schmelzeüberwachung: Ultraschall	49
Abb. 8-8:	Messaufbau mit Inline-Stippendetektion am Extruder	50
Abb. 8-9:	Bildung von bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Molekülorbitalen	51
Abb. 8-10:	mögliche Elektronenübergänge in Molekülorbitalen	51
Abb. 9-1:	links: Kräfte während der Scherprüfung ohne Verkipfung der Probe rechts: Kräftepaar während der Scherprüfung bei verkippter Probe mit überlagertem Moment M_z	55
Abb. 9-2:	Frontansicht Probenhalterungen mit den Aussparungen zur Aufnahme und Ausrichtung der Proben	56
Abb. 9-3:	fertige Probenhalterung mit eingebauter Probe	56
Abb. 9-4:	Plättchenbereich in der Schnittdarstellung	57
Abb. 9-5:	Fließ- und Schergeschwindigkeitsprofile von newton'schen und strukturviskosen Druckströmungen	59
Abb. 9-6:	Detektorplatte in der Schnittdarstellung	60
Abb. 9-7:	fertige Extruderdüse mit speziell gefertigten Heizbändern	61
Abb. 10-1:	Systematischer Zusammenhang der angewandten Methoden	62
Abb. 10-2:	Mittelwerte der Maximalkraft aus den Scherprüfungen mit Polycarbonat	64
Abb. 10-3:	Paretodiagramm der Faktoren und Wechselwirkungen für Polycarbonat	65
Abb. 10-4:	Effektdiagramme ($\alpha > 0,999$) für PC. Links: Effekt der Molmasse (C); rechts: Effekt der Wechselwirkung Temperatur/Presszeit (AB)	66
Abb. 10-5:	Mittelwerte der Maximalkraft aus den Scherprüfungen mit Polyamid	67

Abb. 10-6:	Bruchbild nach einem Pressversuch nach Parametersatz 6 mit PA. Der Belag auf der Stahloberfläche ist deutlich zu erkennen.....	67
Abb. 10-7:	Paretodiagramm der Faktoren und Wechselwirkungen für Polyamid.....	68
Abb. 10-8:	Effektdiagramme ($\alpha > 0,999$) für PA, links: Wechselwirkung von Temperatur und Additivierung (AC); rechts: Wechselwirkung von Presszeit und Additivierung (BC)	69
Abb. 10-9:	Zuordnung der Banden im FTIR Spektrum der PC-Formmassen zur entsprechenden Molekülregion (Bandenzuordnung aus [105–108])	72
Abb. 10-10:	FTIR-Belagspektren bei unterschiedlichen Parameterkombinationen aus dem PC Versuchsplan, jeweils drei Realisierungen pro Kombination	73
Abb. 10-11:	Vergleich des Polycarbonatspektrums mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen.....	74
Abb. 10-12:	Differenzspektrum der PC Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 12).....	75
Abb. 10-13:	Differenzspektrum der PC Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 2).....	76
Abb. 10-14:	Zuordnung der Banden im FTIR Spektrum der PA Formmassen zur entsprechenden Molekülregion mit Markierung der Unterschiede durch die Additivierung (Bandenzuordnung aus [116; 115])	79
Abb. 10-15:	Vergleich des Parameter (nicht additiviert) mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen.....	79
Abb. 10-16:	Differenzspektrum der nicht additvierten PA Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 4)	80
Abb. 10-17:	Vergleich des Polyamidspektrums (additiviert) mit Spektren von Belägen auf Stahl aus den Pressversuchen	81
Abb. 10-18:	Differenzspektrum der additvierten PA Referenz und des Belags auf Stahl (Parametersatz 8).....	81
Abb. 10-19:	Detailansicht der additivspezifischen Banden, normiert auf die NH-Schwingung bei ca. 3300 cm^{-1}	82
Abb. 10-20:	chemische Struktur des Flammenschutzmittels Melamincyanurat	83
Abb. 10-21:	Signale der Lichtstreuungs- (schwarz) und Ultraschalldetektion (grau).....	85
Abb. 10-22:	Beispielhafte Spektren von Belägen aus Extrusionsveruchen	86
Abb. 10-23:	Prüfplättchen mit PC-Rückstand (oben) und nachdem der Rückstand entfernt wurde(unten). Rechts: zugehörige Höhenprofile	88
Abb. 10-24:	Abhängigkeit der Schichtdicke des PC Rückstandes auf der Stahloberfläche auf das FTIR Spektrum	89

Abb. 10-25: Vergleich von Fe10 (links), Fe11 (Mitte) und Fe13 (rechts) nach 48 Stunden (oben) und 2 Wochen (unten)	92
Abb. 10-26: Differenzspektrum der Ablagerung aus der eisenhaltigen PC-Lösung	93
Abb. 10-27: Vergleich der Differenzspektren von Belag 1 (vgl. Abb. 10-12) auf Stahl und der Ablagerung aus der eisenhaltigen PC-Lösung jeweils zur PC Referenz.....	94
Abb. 10-28: Zwei mögliche Varianten der Anlagerung von Eisenionen an die Carbonatgruppe der PC Moleküle.....	95
Abb. 10-29: UV/vis-Spektren der Lösungen Fe11, Fe12 und Fe13 und der graphischen Addition von Fe10 und Fe11 (48 Stunden)	96
Abb. 10-30: UV/vis-Spektren der Lösungen Fe11, Fe12 und Fe13 und der graphischen Addition von Fe10 und Fe11 (2 Wochen)	97
Abb. 10-31: Berechnetes Differenzspektrum von Fe13 und Fe11 nach 2 Wochen im Vergleich zum entsprechenden Fe10 Spektrum	98
Abb. 10-32: Erster Lauf der DSC in Stickstoff von PC und Ablagerungen auf der Glaswand (Wärmefluss $< 0 \rightarrow$ endotherm)	99
Abb. 10-33: TGA Kurven von PC und der Ablagerung an der Glaswand in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre	100
Abb. 10-34: Strukturformel von Diphenylcarbonat.....	103
Abb. 10-35: UV/vis-Spektren der Lösungen mit DPC und graphische Addition von DPC und FeCl (48 Stunden)	103
Abb. 10-36: UV/vis-Spektren der Lösungen mit DPC und graphische Addition von DPC und FeCl (2 Wochen)	104
Abb. 11-1: Darstellung der angewandten Systematik und der daraus ermittelten Zusammenhänge.....	107
Abb. 11-2: nachgewiesene Zusammenhänge in der Grenzschicht Polymer/Metall	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Einteilung molekularer Wechselwirkungen und deren ungefähre Bindungsenergie.....	14
Tabelle 2	Beispiele für Harte und Weiche Lewis Säuren nach Pearson [37; 38]	20
Tabelle 3	Zusammensetzung von 1.2379.....	30
Tabelle 4:	Zusammenfassung der Erkenntnisse nach der Quantifizierung der Adhäsion.....	70
Tabelle 5:	Zuordnung der markanten Banden des Polycarbonatspektrums zu den jeweiligen Schwingungen	71
Tabelle 6:	In Abb. 10-10 verglichene Parameterkombinationen	72
Tabelle 7:	Zuordnung der markanten Banden des Polyamidspektrums zu den jeweiligen Schwingungen	78
Tabelle 8:	Bestandteile der Lösungen zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Polycarbonat.....	91

Literaturverzeichnis

- [01] BIENK, E., AND MIKKELSEN, N. 1997. Application of advanced surface treatment technologies in the modern plastics moulding industry. *Wear* 207, 1-2, 6–9. DOI: 10.1016/S0043-1648(96)07503-5
- [02] HEINZE, M. 1998. Wear resistance of hard coatings in plastics processing. *Surface and Coatings Technology* 105, 1-2, 38–44. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00449-6
- [03] HORNSBY, P.R., SINGH, I., DALEY, J.R., AND FIRTH, J. 2006. Characterization of mold fouling during elastomer injection molding. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4, 3186–3194. DOI: 10.1002/app.24450
- [04] BUKHINA, M.F., MOROZOV, Y.L., VAN DE VEN, P.M., AND NOORDERMEER, G. 2003. Mould fouling of EPDM rubber compounds. *KGK Kautschuck Gummi Kunststoffe* 56, 4 (2003), 172–183
- [05] MENNIG, G., AND LAKE, M. 2008. *Verschleißminimierung in der Kunststoffverarbeitung. Phänomene und Schutzmaßnahmen*. Hanser, München. ISBN: 9783446407763
- [06] MEYER, A., RÜDIGER, C., BLASCHKE, U., AND WAGNER, M. 2014. *Polycarbonatzusammensetzungen mit phenolisch substituiertem triazinderivat*. Google Patents, EP2507311 B1. <http://www.google.com/patents/EP2507311B1?cl=de>
- [07] OOMS, P., NIELINGER, W., BUYSCH, H.-J., IDEL, K.-J., AND GITTINGER, A. 01.02. *Verfahren zur Herstellung und Verarbeitung von Polyamiden mit Alumosilikaten*. Google Patents, DE4402917 A1. <http://www.google.com/patents/DE4402917A1?cl=de>
- [08] REEVES, L.A., AND PACKHAM, D.E. 1992. Effect of compounding on the adhesion of rubber to medium carbon steel. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, 1A, A14-A19. DOI: 10.1088/0022-3727/25/1A/004
- [09] HORVATISCH, T. 2013. *Eine Schicht mehr. Werkzeugbeschichtung vermindert Belagbildung*. <http://www.plastverarbeiter.de/37371/eine-schicht-mehr/>. Accessed 12 April 2016
- [10] WORTBERG, J., AND RAHAL, H. Einfluss der tribologischen Eigenschaften der Schneckenoberfläche auf die Feststoffförderung und Belagbildung im Extruder mit axial profilierter Einzugszone. *Kunststofftechnik* 2007, 3
- [11] JAATINEN, M., AND MELDRUM, D. 1997. *Polycarbonatzusammensetzungen mit geringer Belagbildung*, 0825226
- [12] GILES, H.F., HABER, E.M., AND WAGNER, J.R. 2007. *Extrusion. The Definitive Processing Guide and Handbook*. Elsevier, Burlington. ISBN: 0815517114
- [13] STEVENS, M.J., AND COVAS, J.A. 1995. *Extruder Principles and Operation*. Springer Netherlands; Imprint; Springer, Dordrecht. ISBN: 9401042470
- [14] MANZ, F. 2006. *Entwicklung und Applikation eines neuen Werkstoffsystems auf Komponenten der Plastifiziereinheit für die Verarbeitung von Formmassen optischer Qualität im Spritzgießprozess zur Verbesserung der Prozesstechnik und der Umweltverträglichkeit*. BMBF Schneckenbeschichtung
- [15] TANNENBAUM, R., KING, S., LECY, J., TIRRELL, M., AND POTTS, L. 2004. Infrared Study of the Kinetics and Mechanism of Adsorption of Acrylic Polymers on Alumina Surfaces. *Langmuir* 20, 11, 4507–4514. DOI: 10.1021/la036137v

- [16] ABRAMS, C., DELLE SITE, L., AND KREMER, K. 2003. Dual-resolution coarse-grained simulation of the bisphenol-A-polycarbonate/nickel interface. *Phys. Rev. E* 67, 2. DOI: 10.1103/PhysRevE.67.021807
- [17] DELLE SITE, L., ABRAMS, C., ALAVI, A., AND KREMER, K. 2002. Polymers near Metal Surfaces: Selective Adsorption and Global Conformations. *Phys. Rev. Lett.* 89, 15. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.156103
- [18] DELLE SITE, L., LEON, S., AND KREMER, K. 2005. Specific interaction of polymers with surface defects: structure formation of polycarbonate on nickel. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 4, L53-L60. DOI: 10.1088/0953-8984/17/4/L01
- [19] ZHOU, X., ANDRIENKO, D., SITE, L.D., AND KREMER, K. 2005. Dynamic surface decoupling in a sheared polymer melt. *Europhys. Lett.* 70, 2, 264–270. DOI: 10.1209/epl/i2004-10478-8
- [20] ANDRIENKO, D., LEÓN, S., SITE, L.D., AND KREMER, K. 2005. Adhesion of Polycarbonate Blends on a Nickel Surface. *Macromolecules* 38, 13, 5810–5816. DOI: 10.1021/ma0506029
- [21] BLOMQVIST, J., AND SALO, P. 2011. First-principles study for the adsorption of segments of BPA-PC on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$. *Phys. Rev. B* 84, 15. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.153410
- [22] US-TECH. 2011. *Plasma Coating Technology for Injection Molding Tools*
- [23] NEW MEDIA PUBLISHER GMBH, AND KAARST. *Plasmatreat: Neuer Plasmaprozess für trennmittelfreien Spritzguss*. http://plasticker.de/Kunststoff_News_14753_Special_f11_Plasmatreat_Neuer_Plasmaprozess_fuer_trennmittelfreien_Spritzguss?special=f11. Accessed 7 Mai 2016
- [24] PLASTVERARBEITER.DE. *Werkzeug-Beschichtung Primeform* -. <http://www.plastverarbeiter.de/26900/werkzeug-beschichtung-primeform/>. Accessed 7 Mai 2016
- [25] DENIAU, G., VIEL, P., LÉCAYON, G., AND DELHALLE, J. 1992. UPS and XPS study of the polymer/metal interface of poly(2-methyl-2-propenenitrile) electropolymerized on an oxidized nickel surface cathode. *Surf. Interface Anal.* 18, 6, 443–447. DOI: 10.1002/sia.740180612
- [26] KEDDIE, J.L., JONES, R.A.L., AND CORY, R.A. 1994. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Disc.* 98, 219. DOI: 10.1039/fd9949800219
- [27] FRYER, D.S., PETERS, R.D., KIM, E.J., TOMASZEWSKI, J.E., PABLO, J.J. de, NEALEY, P.F., WHITE, C.C., AND WU, W.-L. 2001. Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. *Macromolecules* 34, 16, 5627–5634. DOI: 10.1021/ma001932q
- [28] GUSTUS, R., WEGEWITZ, L., SEDELMEIER, S., HÖFFT, O., WIESER, J., REHAHN, M., ENDRES, F., AND MAUS-FRIEDRICHS, W. 2015. Monolayer Deposition of Bisphenol A Polycarbonate Oligomers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* 119, 1, 228–233. DOI: 10.1021/jp506627d
- [29] ISRAELACHVILI, J.N. 2011. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Burlington, MA. ISBN: 978-0-12-375182-9
- [30] LATSCHA, H.P., AND KLEIN, H.A. 2007. *Anorganische Chemie. Mit 37 Tabellen*. Chemie-Basiswissen 1. Springer, Berlin [u.a.]. ISBN: 978-3-540-69863-0
- [31] RIEDEL, E. 2013. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. De Gruyter Studium. De Gruyter, Berlin. ISBN: 978-3-11-026919-2
- [32] ATKINS, P.W., AND DE PAULA, J. 2006. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 3527315462

- [33] GRABOWSKI, S.J. 2006. *Hydrogen bonding. New insights*. Challenges and advances in computational chemistry and physics 3. Springer, Dordrecht. ISBN: 978-1-4020-4853-1
- [34] SZABÓ, Z.G. 1969. *Anorganische Chemie. Eine grundlegende Betrachtung*. Heidelberger Taschenbücher 63. Springer, Berlin, New York. ISBN: 3540045562
- [35] WEBER, B. 2014. *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends*. SpringerLink : Bücher. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-41685-9
- [36] CIARDELLI, F., TSUCHIDA, E., AND WÖHRLE, D. 1996. *Macromolecule-Metal Complexes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783642646423
- [37] PEARSON, R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 22, 3533–3539. DOI: 10.1021/ja00905a001
- [38] WEBER, B. *Koordinationschemie / Metallorganische Chemie. aus dem Modul ACIII*. Vorlesungsskript, Universität Bayreuth.
<http://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CFoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ac2-weber.uni-bayreuth.de%2Fde%2Fdownload%2FSkriptKC.pdf&ei=48BMU5WNN6OD4ATwloHwDA&usg=AFQjCNFn11eLWfxY2FrnxzrRwYOKS0xrcA&bvm=bv.64764171,d.bG>
E. Accessed 15 April 2014
- [39] IUPAC. *International Union of Pure & Applied Chemistry*. <http://iupac.org/who-we-are/>. Accessed 22 April 2016
- [40] REINHOLD, J. 2006. *Quantentheorie der Moleküle. Eine Einführung*. Lehrbuch Chemie. Teubner, Wiesbaden. ISBN: 978-3-8351-0037-4
- [41] HORNOGEN, E., AND WARLIMONT, H. 2006. *Metalle. Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. Springer, Berlin [u.a.]. ISBN: 3-540-34010-6
- [42] BARGEL, H.-J., AND SCHULZE, G. 2012. *Werkstoffkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin. ISBN: 978-3-642-17717-0
- [43] BERNS, H. 1991. *Stahlkunde für Ingenieure. Gefüge, Eigenschaften, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-10012-7
- [44] KELLOGG, G.L., AND FEIBELMAN, P.J. 1990. Surface self-diffusion on Pt(001) by an atomic exchange mechanism. *Phys. Rev. Lett.* 64, 26, 3143–3146. DOI: 10.1103/PhysRevLett.64.3143
- [45] HE, M., AND LU, T.-M. 2012. *Metal-dielectric interfaces in gigascale electronics. Thermal and electrical stability*. Springer series in materials science v. 157. Springer Science+Business Media, LLC, New York. ISBN: 978-1-4614-1811-5
- [46] BONNET, M. 2009. Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung. Verstehen und zuverlässig auswählen. *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung*
- [47] GERTHSEN, C., AND MESCHKE, D. 2010. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin [u.a.]. ISBN: 978-3-642-12894-3
- [48] HELLERMANN TYTON GMBH. 2013. *HellermannTyton Branchenlösungen 2013/2014. Kennzeichnungssysteme*
- [49] YOUNG, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 0, 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005
- [50] HABENICHT, G. 2006. *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. VDI-Buch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3540262732
- [51] PATTERSON, H.T., HU, K.H., AND GRINDSTAFF, T.H. 1971. Measurement of interfacial and surface tensions in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C*:

- Polymer Symposia* 34, 1, 31–43.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polc.5070340106/pdf>. DOI:
 10.1002/polc.5070340106
- [52] WU, S. 1970. Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene. *J. Phys. Chem.* 74, 3, 632–638. DOI: 10.1021/j100698a026
 - [53] KWOK, D.Y., CHEUNG, L.K., PARK, C.B., AND NEUMANN, A.W. 1998. Study on the surface tensions of polymer melts using axisymmetric drop shape analysis. *Polym. Eng. Sci.* 38, 5, 757–764. DOI: 10.1002/pen.10241
 - [54] WU, S. 1982. *Polymer interface and adhesion*. M. Dekker, New York. ISBN: 9780824715335
 - [55] VITOS, L., RUBAN, A.V., SKRIVER, H.L., AND KOLLÁR, J. 1998. The surface energy of metals. *Surface Science* 411, 1-2, 186–202. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X
 - [56] HOPMANN, C., AND MICHAELI, W. 2015. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Hanser, Carl, München. ISBN: 978-3-446-44628-1
 - [57] EYERER, P. 2008. *Polymer engineering. Technologien und Praxis ; mit 155 Tabellen*. VDI-Buch. Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783540724025
 - [58] MCBAIN, J.W., AND HOPKINS, D.G. 1924. On Adhesives and Adhesive Action. *J. Phys. Chem.* 29, 2, 188–204. DOI: 10.1021/j150248a008
 - [59] MITTAL, K.L., AND PIZZI, A. 1999. *Adhesion promotion techniques. Technological applications*. Materials engineering 14. M. Dekker, New York. ISBN: 0824702395
 - [60] NIKOLOVA, D. 2005. *Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
 - [61] COSGROVE, T. 2010. *Colloid science. Principles, methods and applications*. Wiley, Chichester, U.K. ISBN: 9781444320206
 - [62] HAIST, M. 2010. *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen*. Karlsruher Reihe Massivbau, Baustofftechnologie, Materialprüfung 66. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe. ISBN: 3866444753
 - [63] BOND, A.M., AND SCHOLZ, F. 2002. *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications ; with 31 tables*. Springer, Berlin [u.a.]. ISBN: 9783540422297
 - [64] MICHEL, M. 1987. Theorie der Haftung am Beispiel Kunststoff. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 18, 2, 33–35.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mawe.19870180207/pdf>. DOI:
 10.1002/mawe.19870180207
 - [65] YOSOMIYA, R. 1990. *Adhesion and bonding in composites*. M. Dekker, New York. ISBN: 9780824781491
 - [66] ETA KUNSTSTOFFTECHNOLOGIE GMBH, Ed. 1997. *Einschneckenextruder und Barrierschnecken*
 - [67] REHWALD GMBH. *Extruderschnecken*. <http://rehwald.de/extruderschnecken/>. Accessed 5 April 2016
 - [68] ARENZ GMBH. 2015. *Hochverschleißfeste Zylinder angepasst an Ihren Bedarf*. <http://www.arenz-gmbh.de/produkte/zyylinder.htm>. Accessed 5 April 2016
 - [69] PMT. *Zylinder*. <http://www.pmt.be/produkte/produkte/zyylinder/>. Accessed 5 April 2016
 - [70] BÖHLER-UDDEHOLM DEUTSCHLAND GMBH. *Uddeholm Formenstähle. Kunststoffformgebung*.

- [http://www.uddeholm.de/german/files/downloads/steelformmoulds-ger_a1111_e8\(1\).pdf](http://www.uddeholm.de/german/files/downloads/steelformmoulds-ger_a1111_e8(1).pdf). Accessed 5 April 2016
- [71] GROCHE TECHNIK. *PVD-Beschichtung*. http://www.groche.com/pvd_beschichtung.html. Accessed 5 April 2016
- [72] BOYKE WEAR TECHNOLOGY. *Regenerierung und Neuanfertigung von Schnecken und Zylindern*. <http://www.bwt-gmbh.com/Dokumente/Prospekte/BWT-Regenerierung.pdf>. Accessed 5 April 2016
- [73] RAPATZ, F. 1934. *Die Edelmstähle*. J. Springer, Berlin. ISBN: 3662361388
- [74] ROOS, E., AND MAILE, K. 2015. *Werkstoffkunde für Ingenieure. Grundlagen, Anwendung, Prüfung*. Springer-Lehrbuch. Springer Vieweg, Berlin [u.a.]. ISBN: 978-3-642-54989-2
- [75] DAWIHL, W., AND DINGLINGER, E. 1956. *Handbuch der Hartmetallwerkzeuge. Eine Anleitung für die Werkstatt und für Fachschulen Zweiter Band Rundlaufende Werkzeuge, spanlose Formgebung Bergbau- und Diamantwerkzeuge*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783642926723
- [76] EHRENSTEIN, G.W., AND PONGRATZ, S. 2007. Beständigkeit von Kunststoffen. *Beständigkeit von Kunststoffen*
- [77] BISCHOF, C., BAUER, A., POSSART, W., KAPPELLE, R., AND SCHULZE, R.D. 1989. Zur Adhäsion in Metall-Polymer-Grenzschichten und ihrer praktischen Nutzung. *Acta Polym.* 40, 3, 214–221. DOI: 10.1002/actp.1989.010400309
- [78] HESSE, M., MEIER, H., AND ZEEH, B. 2005. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart, New York. ISBN: 978-3135761077
- [79] COATES, J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of analytical chemistry. Applications, theory, and instrumentation*, R. A. MEYERS, Ed. Wiley, Chichester, New York. 0470027312
- [80] DEVAUX, J., GODARD, P., MERCIER, J.P., TOUILLAUD, R., AND DEREPE, J.M. 1982. Bisphenol-A polycarbonate–poly(butylene terephthalate) transesterification. II. Structure analysis of the reaction products by IR and ¹H and ¹³C NMR. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20, 10, 1881–1894. DOI: 10.1002/pol.1982.180201011
- [81] STAMM, M., Ed. 2008. *Polymer surfaces and interfaces. Characterization, modification and applications; 18 tabl.* Springer, Berlin, Heidelberg
- [82] BELFIORE, L.A., PIRES, A.T.N., WANG, Y., GRAHAM, H., AND UEDA, E. 1992. Transition-metal coordination in polymer blends and model systems. *Macromolecules* 25, 5, 1411–1419. DOI: 10.1021/ma00031a009
- [83] STEINHOFF, B., KOTHE, H., AND ALIG, I. 2013. Inline monitoring of spots, black specs and gel-particles by optical and ultrasonic measurements in polymer melts during compounding. Lecture S01-638. In *PPS-29. Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting*, Proceedings of the Polymer Processing Society, Ed.
- [84] ALIG, I., STEINHOFF, B., AND LELLINGER, D. 2010. Monitoring of polymer melt processing. *Meas. Sci. Technol.* 21, 6, 62001. DOI: 10.1088/0957-0233/21/6/062001
- [85] ALIG, I., FISCHER, D., LELLINGER, D., AND STEINHOFF, B. 2005. Combination of NIR, Raman, Ultrasonic and Dielectric Spectroscopy for In-Line Monitoring of the Extrusion Process. *Macromol. Symp.* 230, 1, 51–58. DOI: 10.1002/masy.200551141
- [86] KHARE, S., STEINHOFF, B., AND BEINERT, C. TPE blends based on polypropylene and dynamically crosslinked polyolefine elastomers prepared by reactive compounding on a twin screw extruder. *TPE magazine international* 2014, 3, 180–184

- [87] FLEMING, I. 2012. *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 9783527330690
- [88] KOKKINOS, K., AND WIZINGER, R. 1973. Über die Wirkung von Auxochromen in Flavyliumsalzen, I. 7-Hydroxy-flavyliumsalze. *HCA* 56, 3, 983–985. DOI: 10.1002/hlca.19730560316
- [89] DILTHEY, W., AND WIZINGER, R. 1932. Konstitution und Farbe. (Heteropolare, XVII. Mitteil.). *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* 65, 8, 1329–1333. DOI: 10.1002/cber.19320650821
- [90] HELM, M., AND WÖLFL, S. 2013. *Instrumentelle Bioanalytik*. Wiley. ISBN: 9783527662043
- [91] SUZUKI, M., KOBAYASHI, S., KOYAMA, T., HANABUSA, K., SHIRAI, H., OLIVEIRA, F.L., MARUOKA, S., AND KURIMURA, Y. 1995. Kinetics of intra-polymer electron-transfer reactions in macromolecule–metal complexes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91, 17, 2877–2880. DOI: 10.1039/FT9959102877
- [92] HÜNECKE, H. 1927. Lichtabsorption einiger aromatischer Aminosäuren im Ultraviolett. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* 60, 6, 1451–1457. DOI: 10.1002/cber.19270600631
- [93] KAIM, W., ERNST, S., AND KOHLMANN, S. 1987. Farbige Komplexe. Das Charge-Transfer-Phänomen. *Chemie in unserer Zeit* 21, 2, 50–58. DOI: 10.1002/ciuz.19870210204
- [94] WUNDERLICH, B. 2005. *Thermal analysis of polymeric materials*. Springer, Berlin. ISBN: 3-540-23629-5
- [95] SU, W.-F. 2013. *Principles of polymer design and synthesis*. Lecture notes in chemistry volume 82. Springer, Berlin. ISBN: 9781306201049
- [96] BRAUN, D., CHERDRON, H., REHAHN, M., RITTER, H., AND VOIT, B. 2005. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, [New York]. ISBN: 3540207708
- [97] MENNIG, G. 1990. *Verschleiss in der Kunststoffverarbeitung. Phänomene und Schutzmassnahmen*. Hanser, München, Wien. ISBN: 3-446-15636-4
- [98] EGGERING, P., KNAPPE, W., AND STÄRK, K. 1971. Verschleiß an Metalloberflächen, die mit schnell strömenden Kunststoffschmelzen in Berührung stehen. *Kunststofftechnik* 10, 5
- [99] MENGES, G., MICHAELI, W., HABERSTROH, E., AND SCHMACHTENBERG, E. 2011. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Hanser, München. ISBN: 9783446427624
- [100] CAMPUS®. *a material information system for the plastics industry. CAMPUS® Datasheet | Makrolon® 2407*. <http://www.campusplastics.com/campus/de/datasheet/Makrolon%C2%AE+2407/Covestro+Deutschland+AG/22/28bbc2e3>. Accessed 23 November 2016
- [101] CAMPUS®. *a material information system for the plastics industry. CAMPUS® Datasheet | Ultramid® C3U*. <http://www.campusplastics.com/campus/de/datasheet/Ultramid%C2%AE+C3U/BASF/20/26dc7abc>. Accessed 23 November 2016
- [102] KLEPPMANN, W. 2009. *Taschenbuch Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren ; [CD inside]*. Praxisreihe Qualitätswissen. Hanser, München, Wien. ISBN: 978-3-446-42033-5
- [103] LIPATOV, I.S., AND SERGEEVA, L.M. 1974. *Adsorption of polymers*. Wiley, New York. ISBN: 0470540400
- [104] ABTS, G. 2014. *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*. Hanser, Carl, München. ISBN: 978-3-446-43929-0

- [105] JANG, B.N., AND WILKIE, C.A. 2004. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* 86, 3, 419–430. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009
- [106] VALMIKANATHAN, O.P., OSTROVERKHOVA, O., MULLA, I.S., VIJAYAMOHANAN, K., AND ATRE, S.V. 2008. The effect of synthesis procedure on the structure and properties of palladium/polycarbonate nanocomposites. *Polymer* 49, 16, 3413–3418. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.05.036
- [107] KULCZYCKI, A. 1985. Calculation of the vibrational frequencies of crystalline bisphenol A polycarbonate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 41, 12, 1427–1431. DOI: 10.1016/0584-8539(85)80198-7
- [108] KRAUS, R.G., EMMONS, E.D., THOMPSON, J.S., AND COVINGTON, A.M. 2008. Infrared absorption spectroscopy of polycarbonate at high pressure. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 46, 7, 734–742. DOI: 10.1002/polb.21405
- [109] SEDELMEIER, S., WEGEWITZ, L., AND GUSTUS, R. 2015. *Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen. Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 403 ZN*
- [110] WU, K., WANG, Y., AND HWU, W. 2003. FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)–Cu(II) complex. *Polymer Degradation and Stability* 79, 2, 195–200. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00261-6
- [111] MCCURDIE, M.P., AND BELFIORE, L.A. 1999. Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly(4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium(II). *Polymer* 40, 11, 2889–2902. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00486-8
- [112] WÖHRLE, D., AND POMOGAILO, A.D. 2003. *Metal complexes and metals in macromolecules. Synthesis, structure and properties*. Wiley-VCH, Weinheim, [Cambridge]. ISBN: 3527304991
- [113] KIM, H.S., KIM, H., AHN, B.S., RYU, J.H., AND KANG, Y.S. 2000. Reversible olefin complexation by silver ions in dry poly(vinyl methyl ketone) membrane and its application to olefin/paraffin separations. *Chem. Commun.*, 14, 1261–1262. DOI: 10.1039/b003373l
- [114] SONNENBERG, M., GUSTUS, R., WEGEWITZ, L., AND MAUS-FRIEDRICHS, W. Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen. Komplex 7: Extrusion und Folientechnologie V7.4. In *Technomer 2015*, TU Chemnitz, Ed.
- [115] CUI, X., AND YAN, D. 2004. Crystalline transition of polyamide-10,20 investigated by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42, 21, 4017–4022. DOI: 10.1002/polb.20266
- [116] CANNON, C.G. 1960. The infra-red spectra and molecular configurations of polyamides. *Spectrochimica Acta* 16, 3, 302–319. DOI: 10.1016/0371-1951(60)80092-6
- [117] WU, Y., XU, Y., WANG, D., ZHAO, Y., WENG, S., XU, D., AND WU, J. 2004. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts. *Journal of Applied Polymer Science* 91, 5, 2869–2875. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.13495/full>. DOI: 10.1002/app.13495
- [118] CHAO, L.-C., AND CHANG, E.-P. 1981. Interaction of anhydrous ferric chloride with nylon 6. *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 2, 603–610. DOI: 10.1002/app.1981.070260219
- [119] WHITEOAK, C.J., MARTIN, E., BELMONTE, M.M., BENET-BUCHHOLZ, J., AND KLEIJ, A.W. 2012. An Efficient Iron Catalyst for the Synthesis of Five- and Six-Membered Organic Carbonates under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* 354, 2-3, 469–476. DOI: 10.1002/adsc.201100752

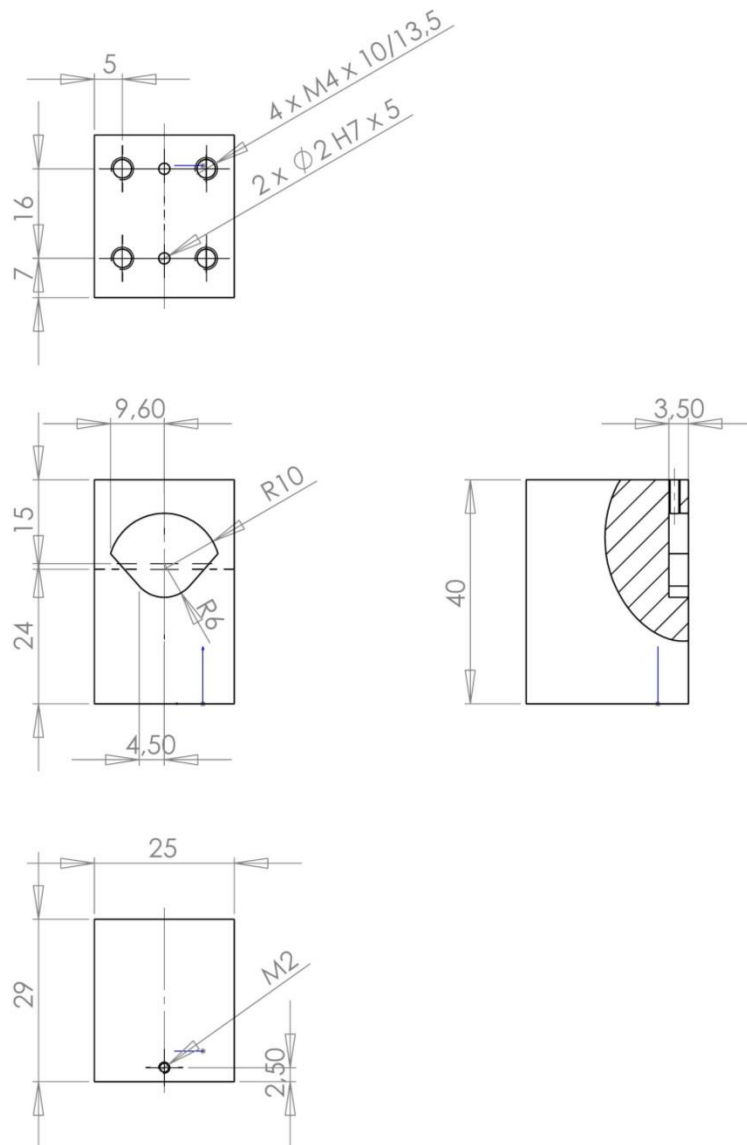
- [120] SCHAWWE, J., RIESEN, R., WIDMANN, J., SCHUBNELL, M., AND JÖRIMANN, U. *DSC Kurven interpretieren*. Mettler Toledo GmbH, Amalytical
- [121] GORGHU, L.M., JIPA, S., ZAHARESCU, T., SETNESCU, R., AND MIHALCEA, I. 2004. The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability* 84, 1, 7–11. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00265-9
- [122] SCHEIRS, J. 2000. *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*. Wiley. ISBN: 9780471625728
- [123] MILLER, E. 1995. *Introduction to Plastics and Composites: Mechanical Properties and Engineering Applications*. Taylor & Francis. ISBN: 9780824796631
- [124] GREGORY, B.H. 2009. *Polyethylene Film Extrusion: A Process Manual*. Trafford Publishing. ISBN: 9781426918100
- [125] CHARVAT, R.A. 2005. *Coloring of Plastics: Fundamentals*. Wiley. ISBN: 9780471721567
- [126] ZWEIFEL, H., MAIER, R.D., AND SCHILLER, M. 2009. *Plastics additives handbook*. Hanser Publications, Cincinnati, Ohio. ISBN: 978-1-56990-430-5
- [127] GEUSKENS, G. 1975. *Degradation and stabilisation of polymers*. Applied Science Publishers, London. ISBN: 0853346399

Anhang

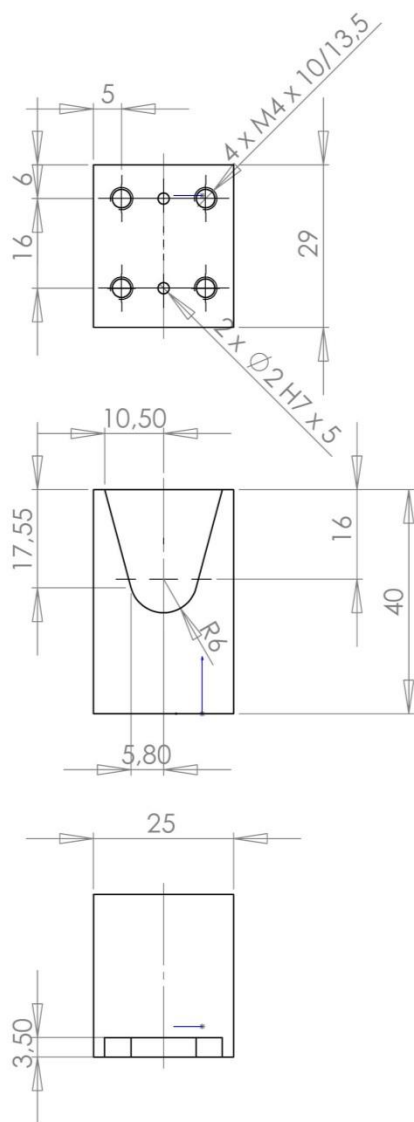
I Konstruktionszeichnungen

I.I Einspannvorrichtung für die Scherprüfung

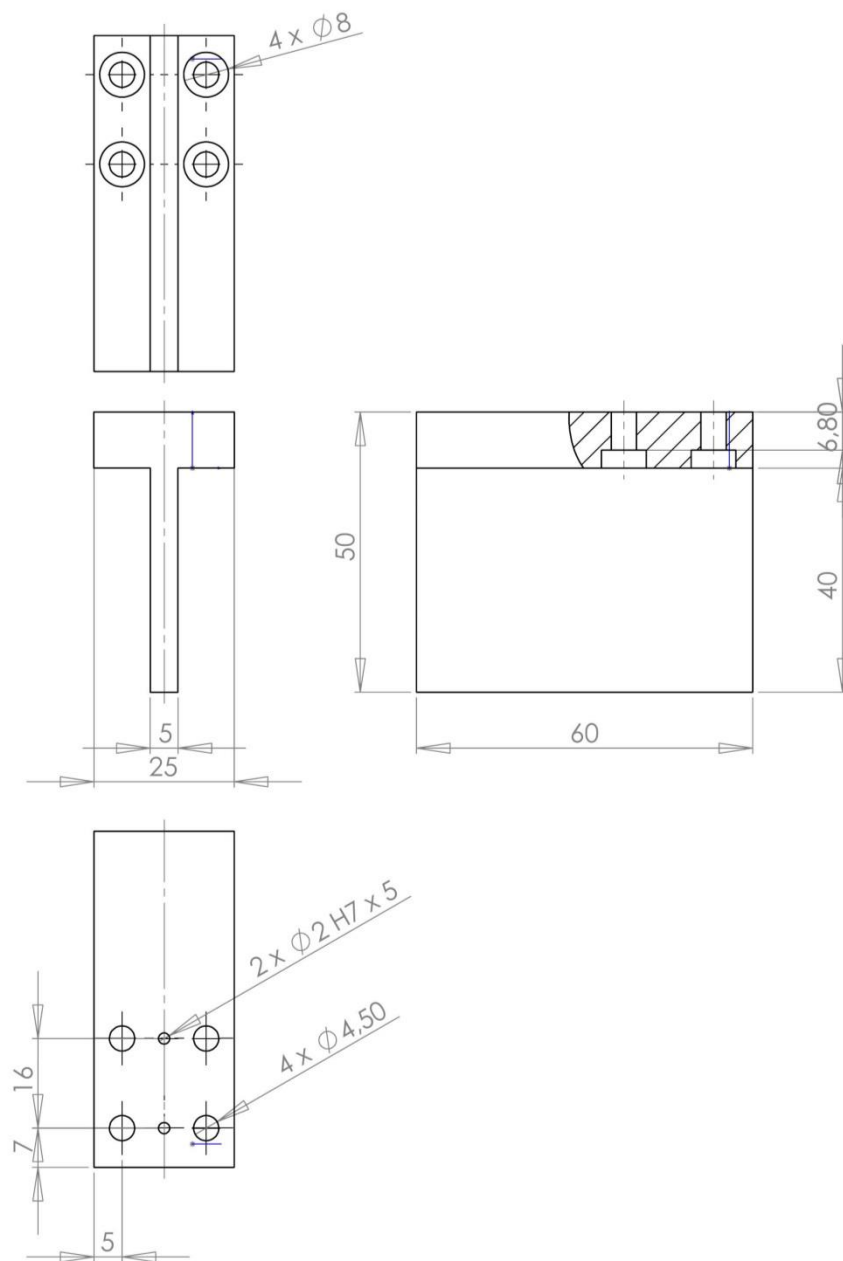
Halterung unten



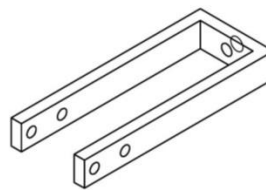
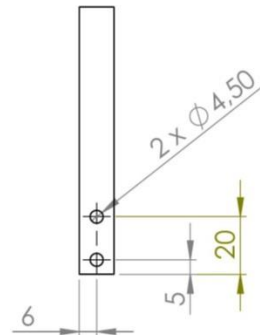
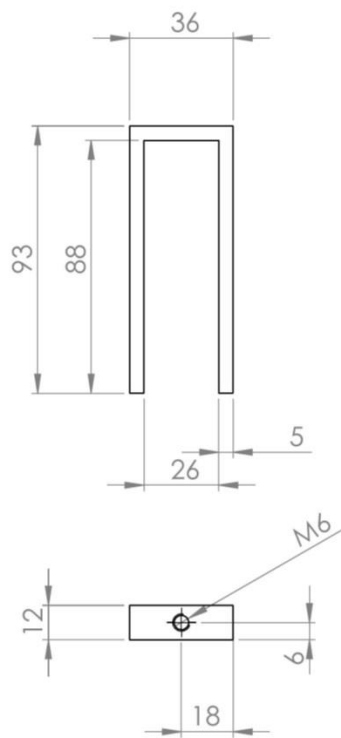
Halterung oben



Einspannung

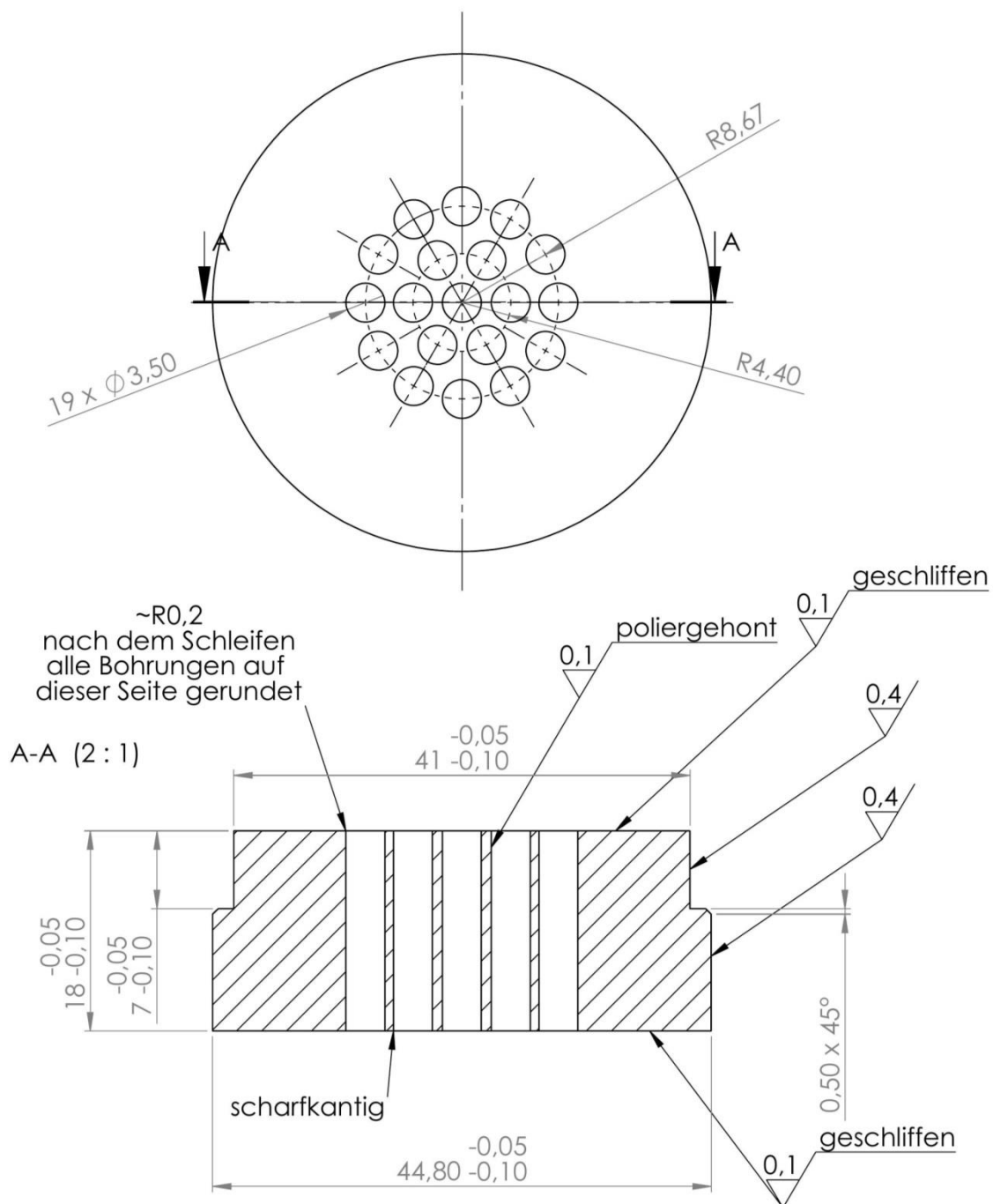


Führungsbügel

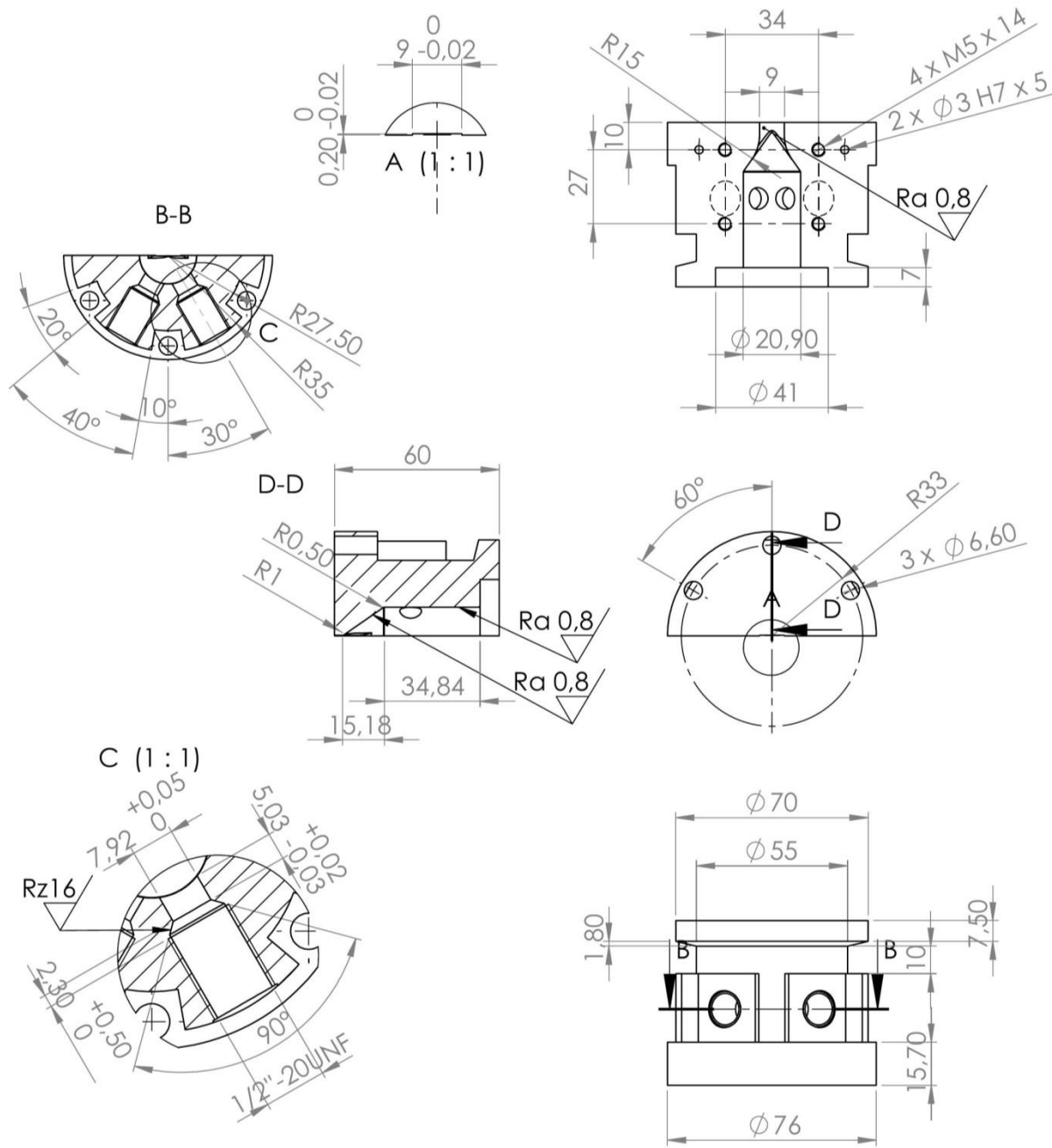


I.II Extruderdüse

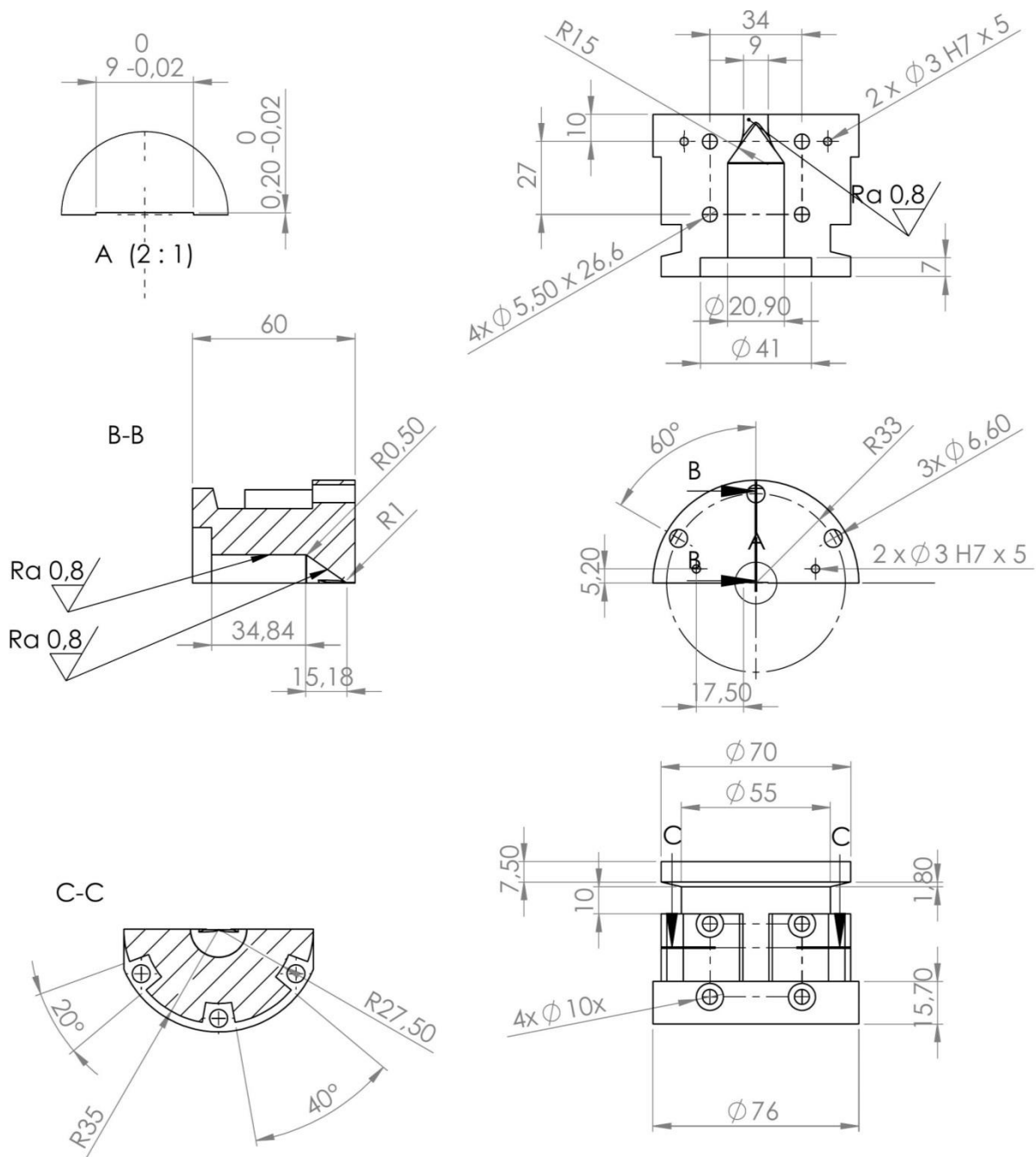
Lochplatte zum Stützen des Filters



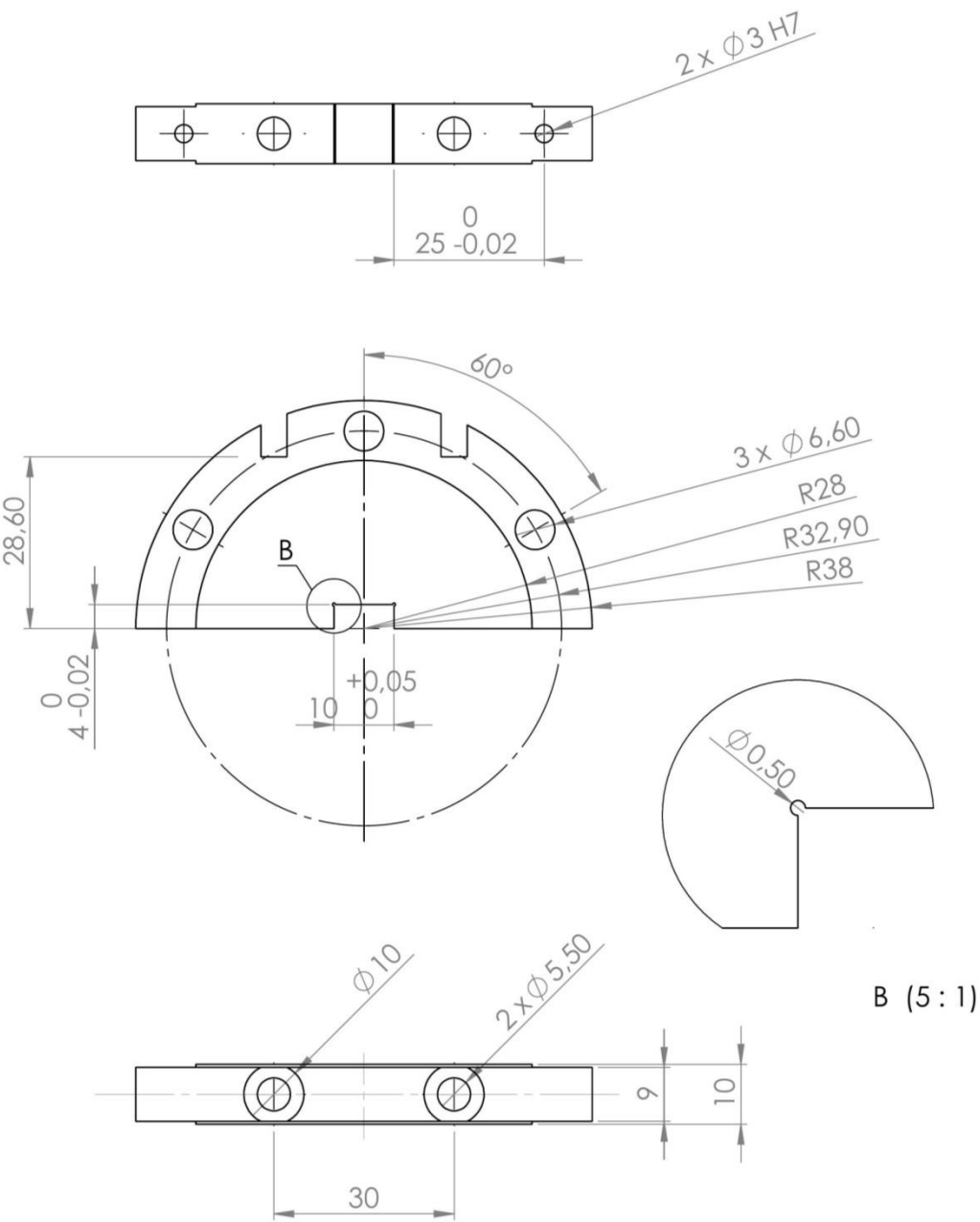
Düsenbereich oben



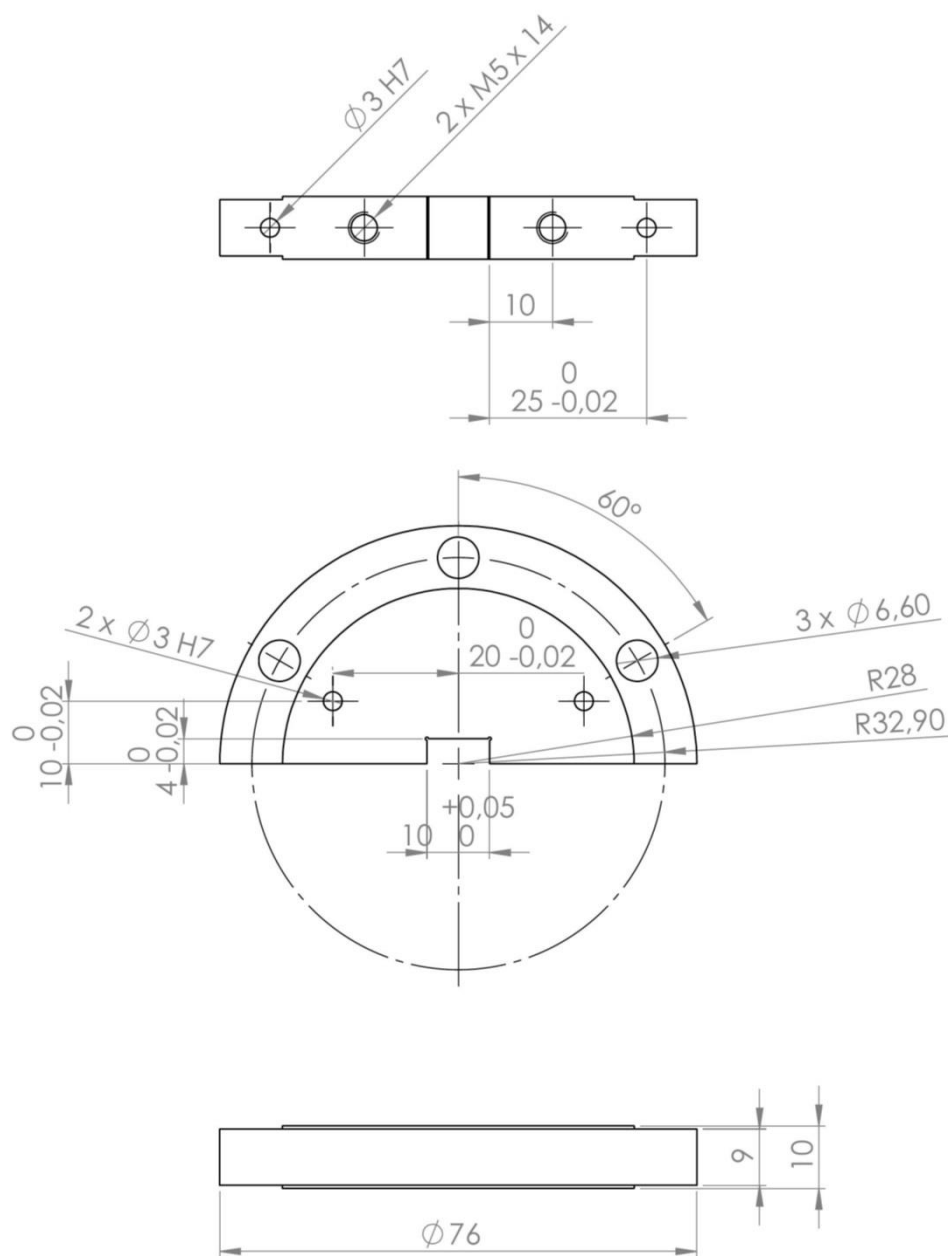
Düsenbereich unten



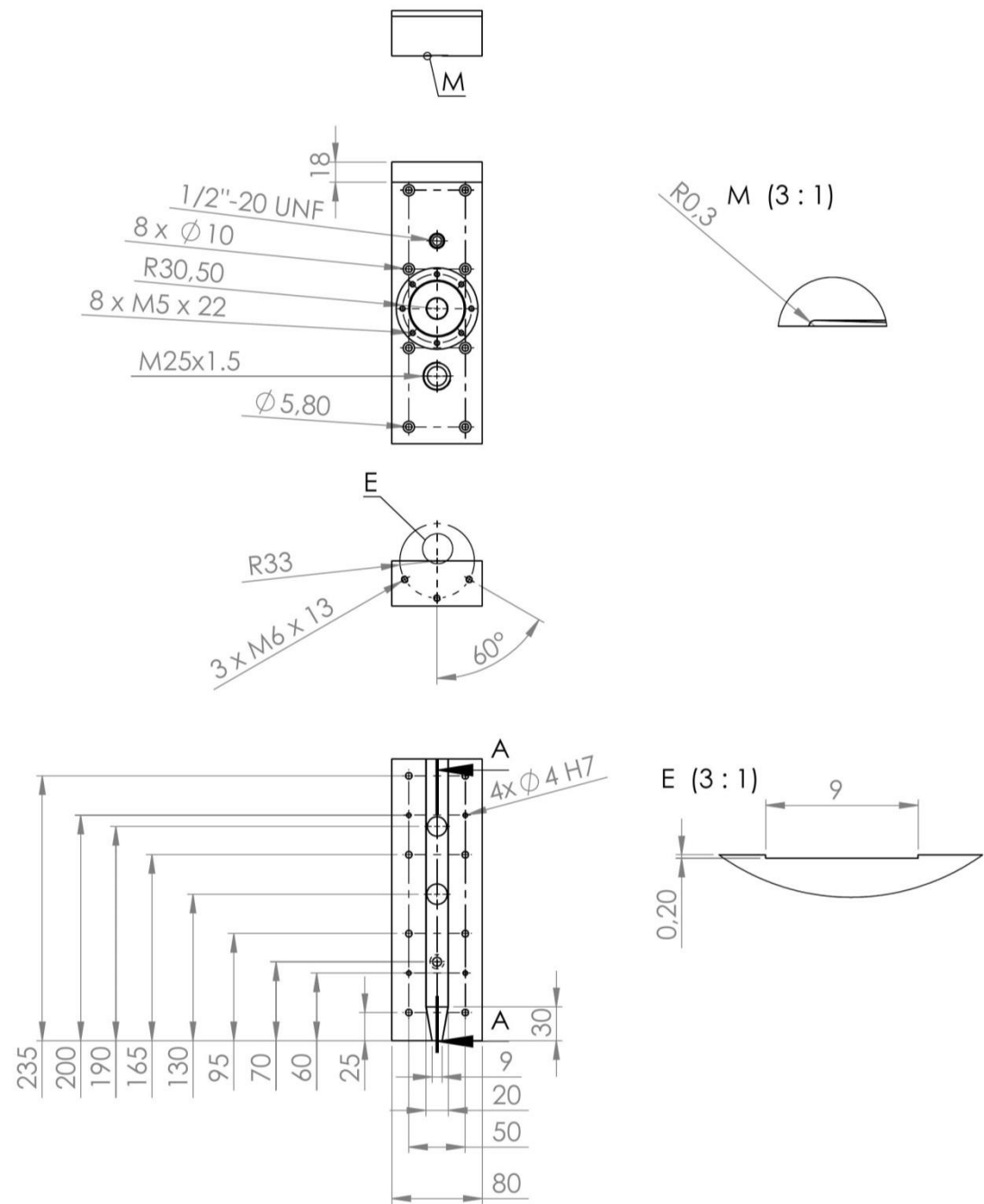
Plättchenhalterung oben

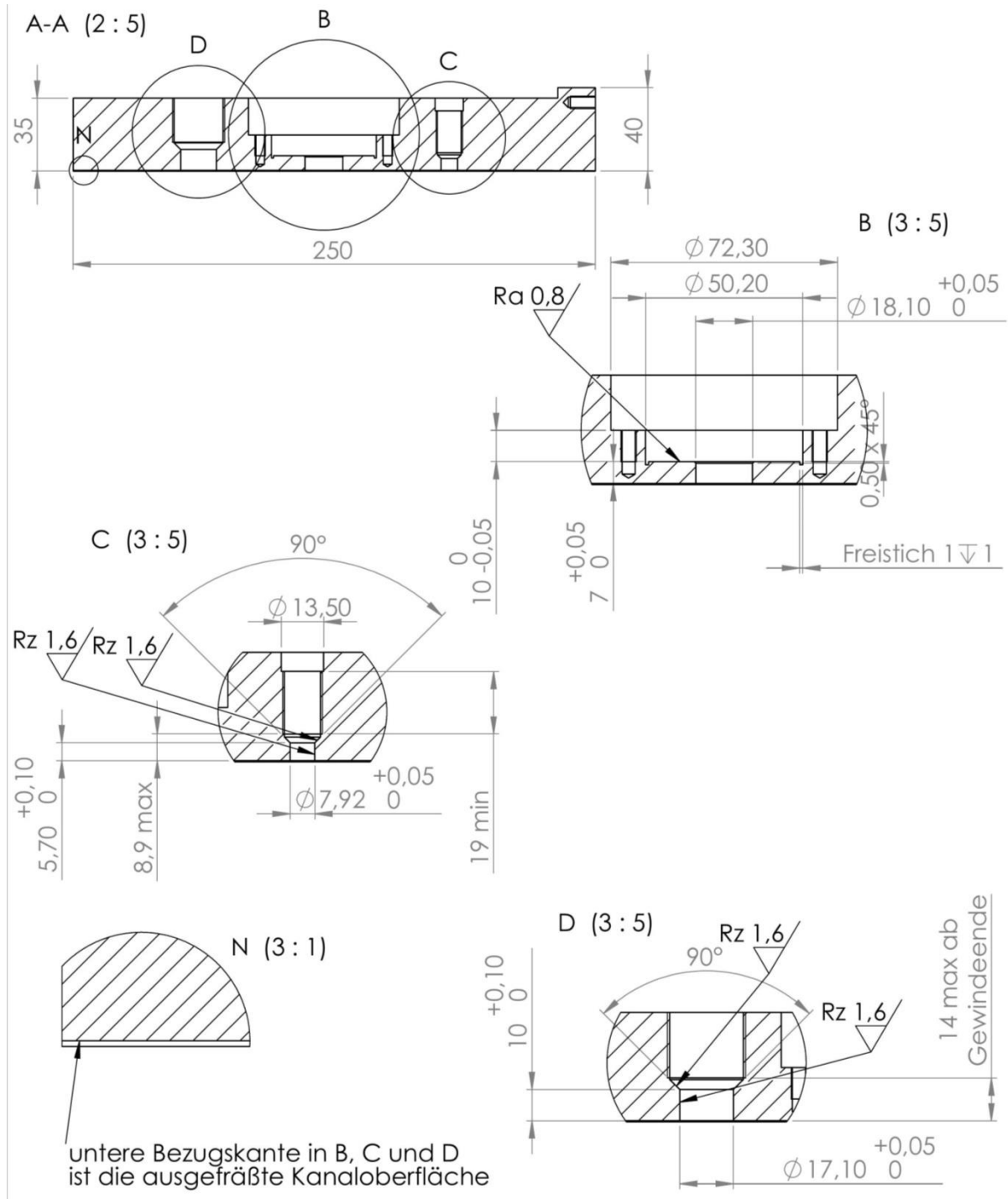


Plättchenhalterung unten

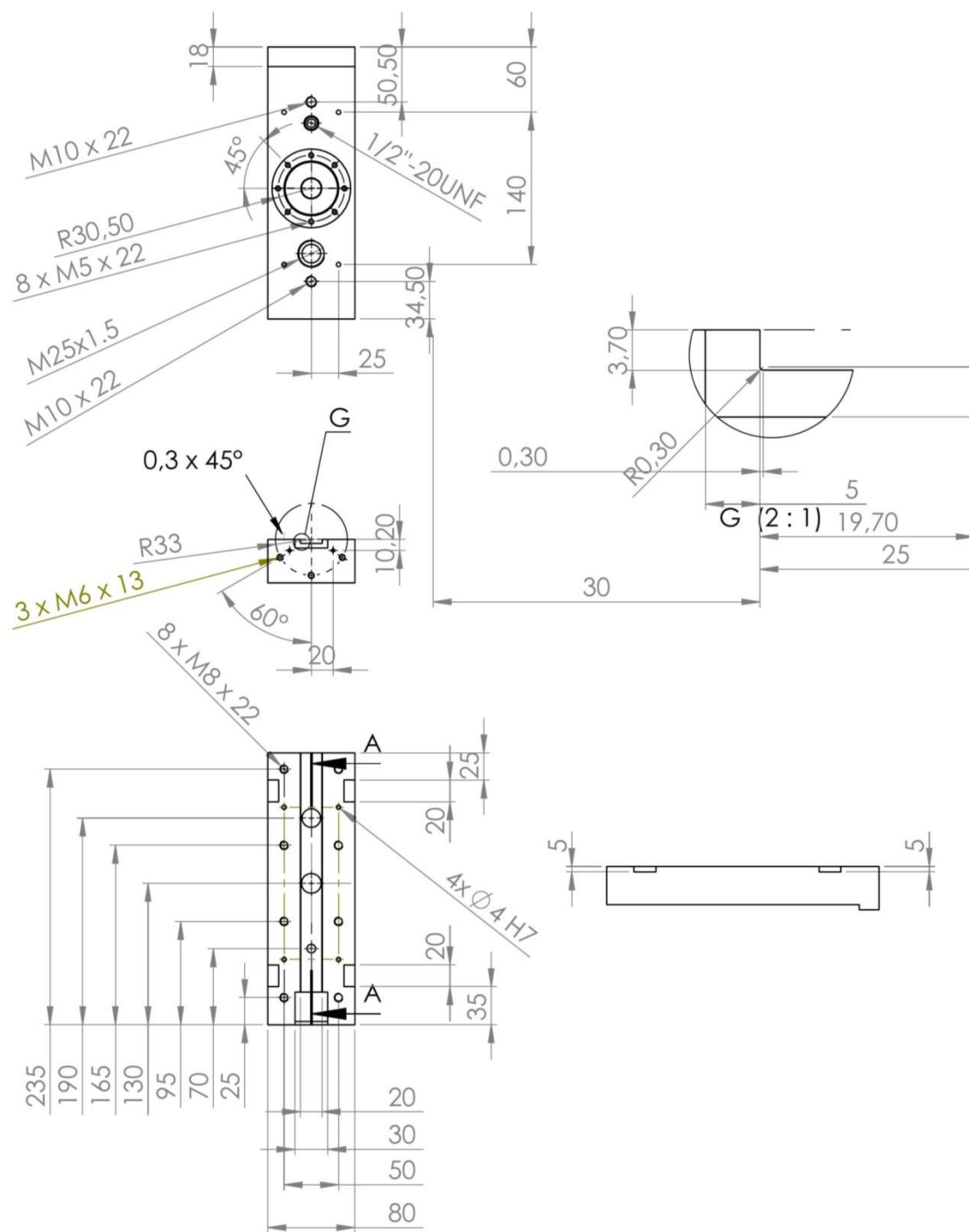


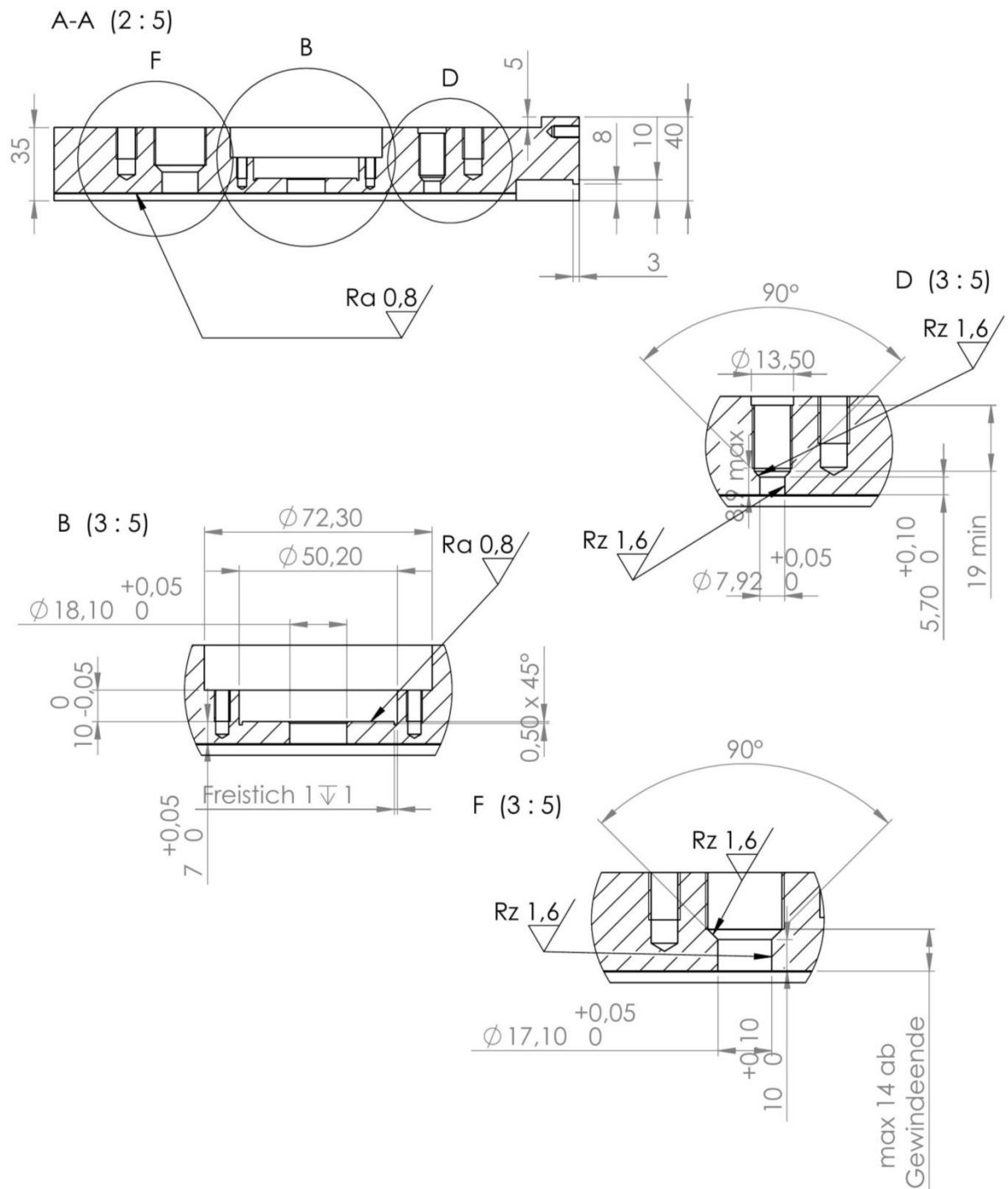
Detektorplatte oben



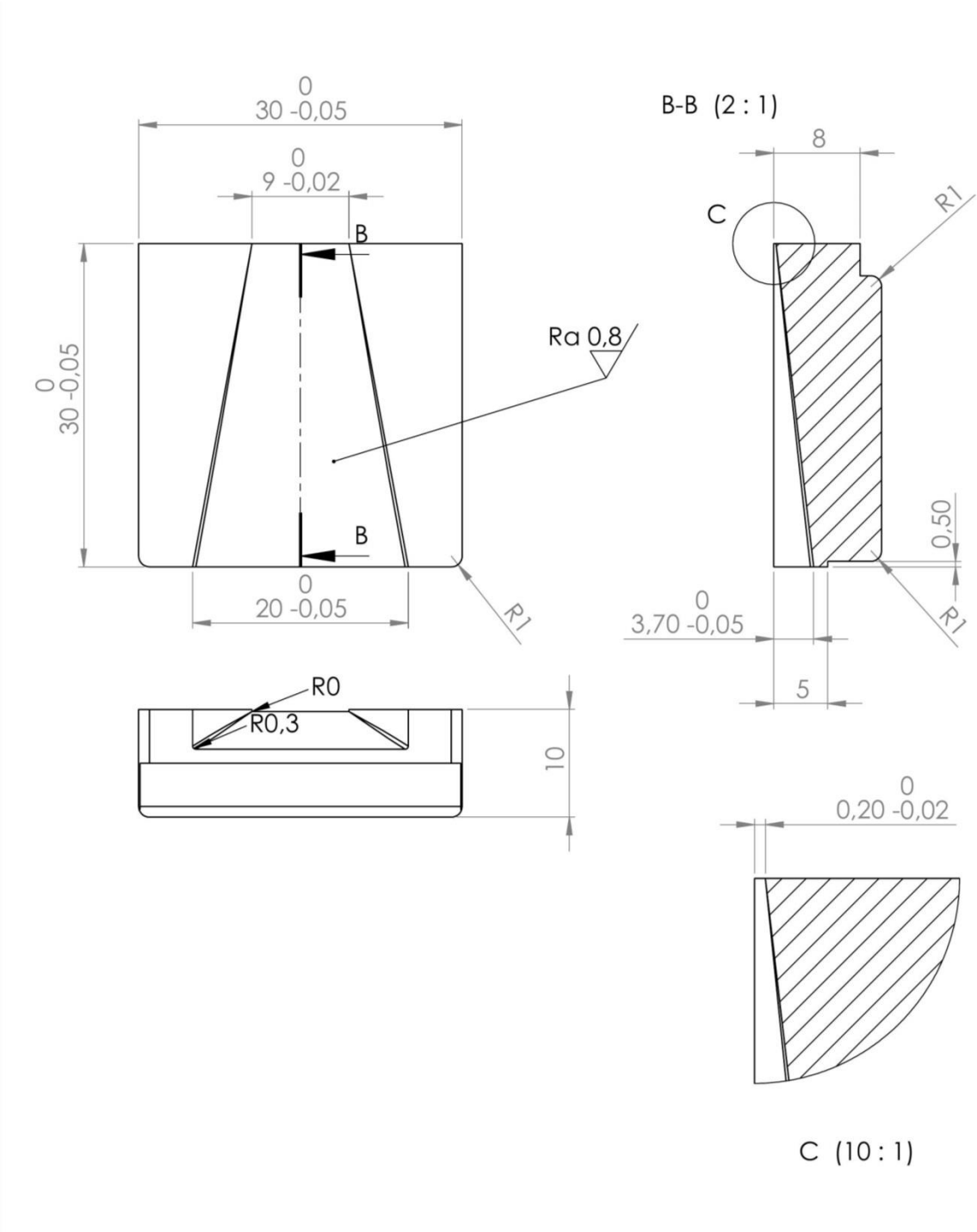


Detektorplatte unten

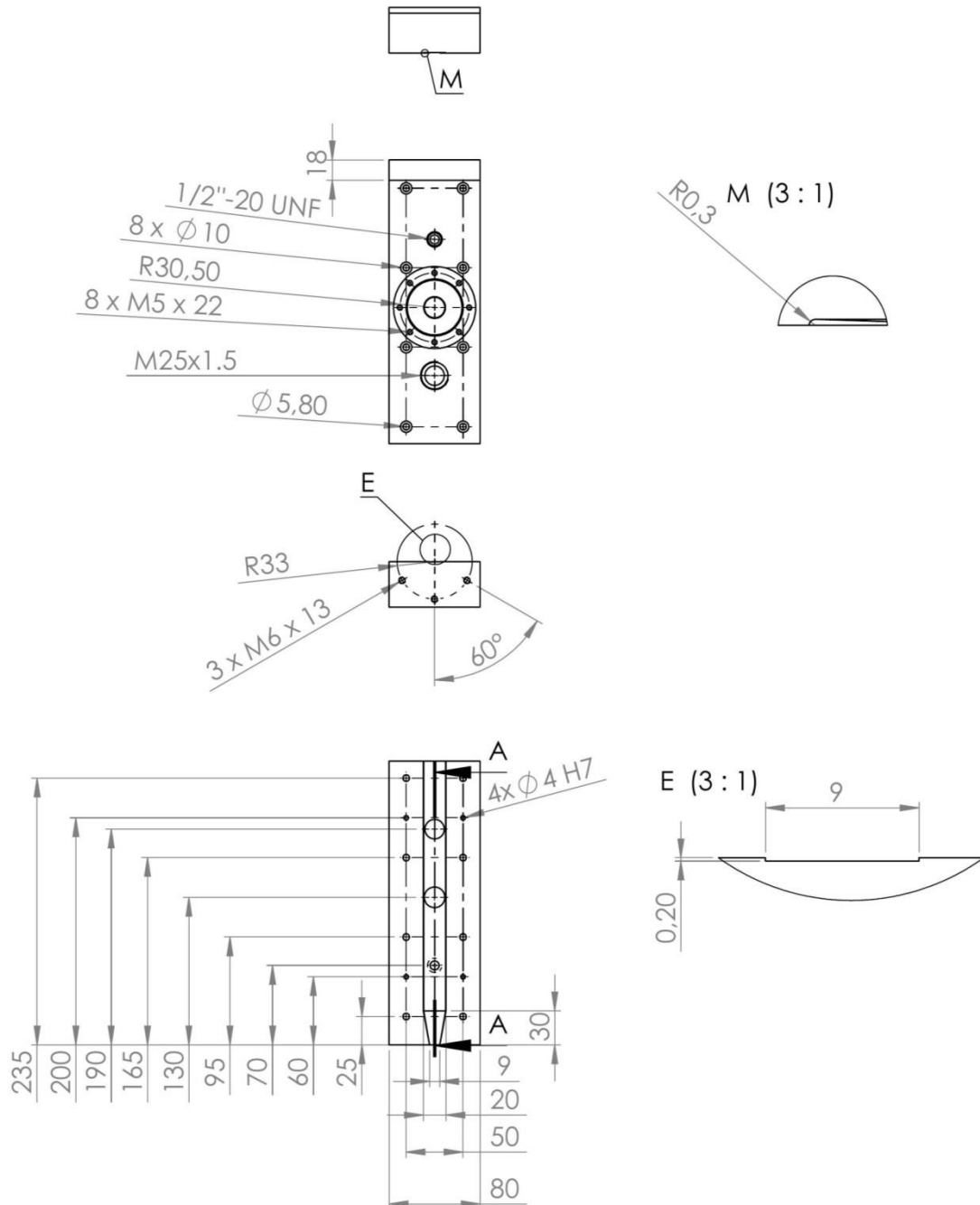




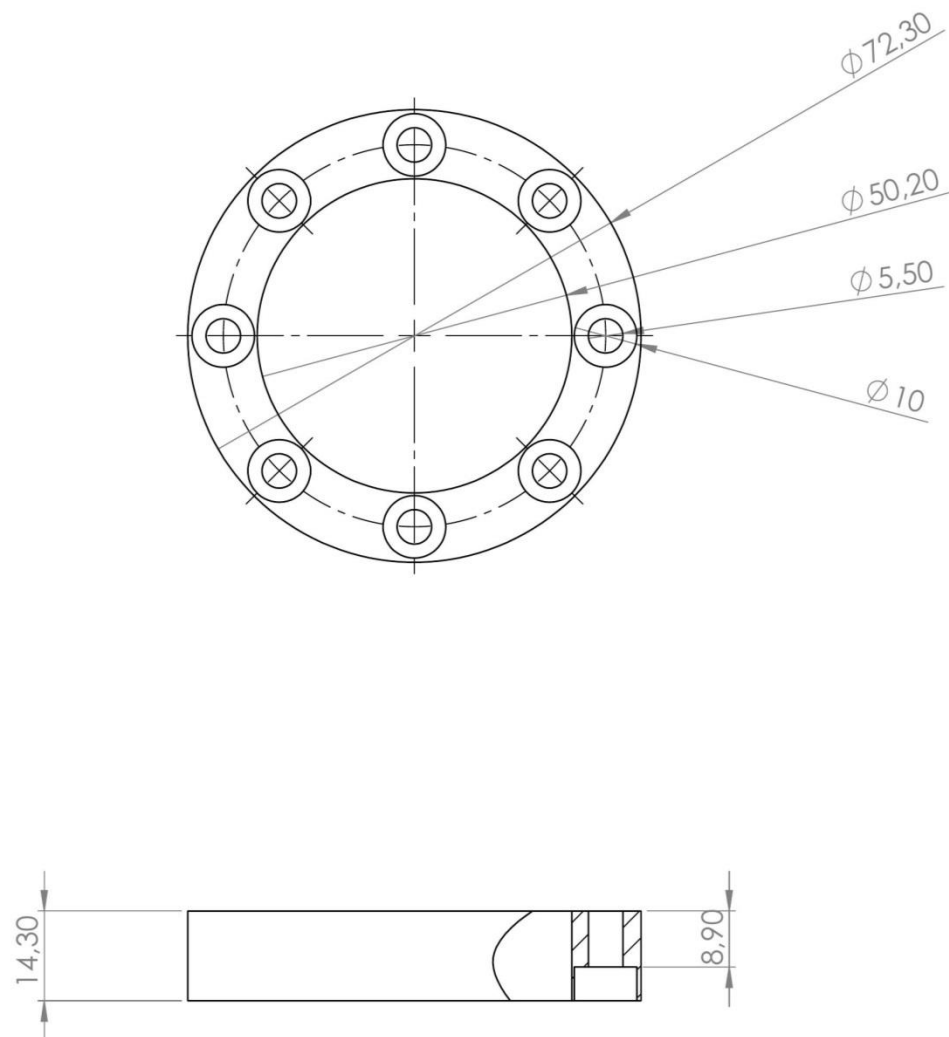
Einleger Detektorplatte



Detektorring oben



Detektorring unten



II Versuchspläne

II.I Polycarbonat

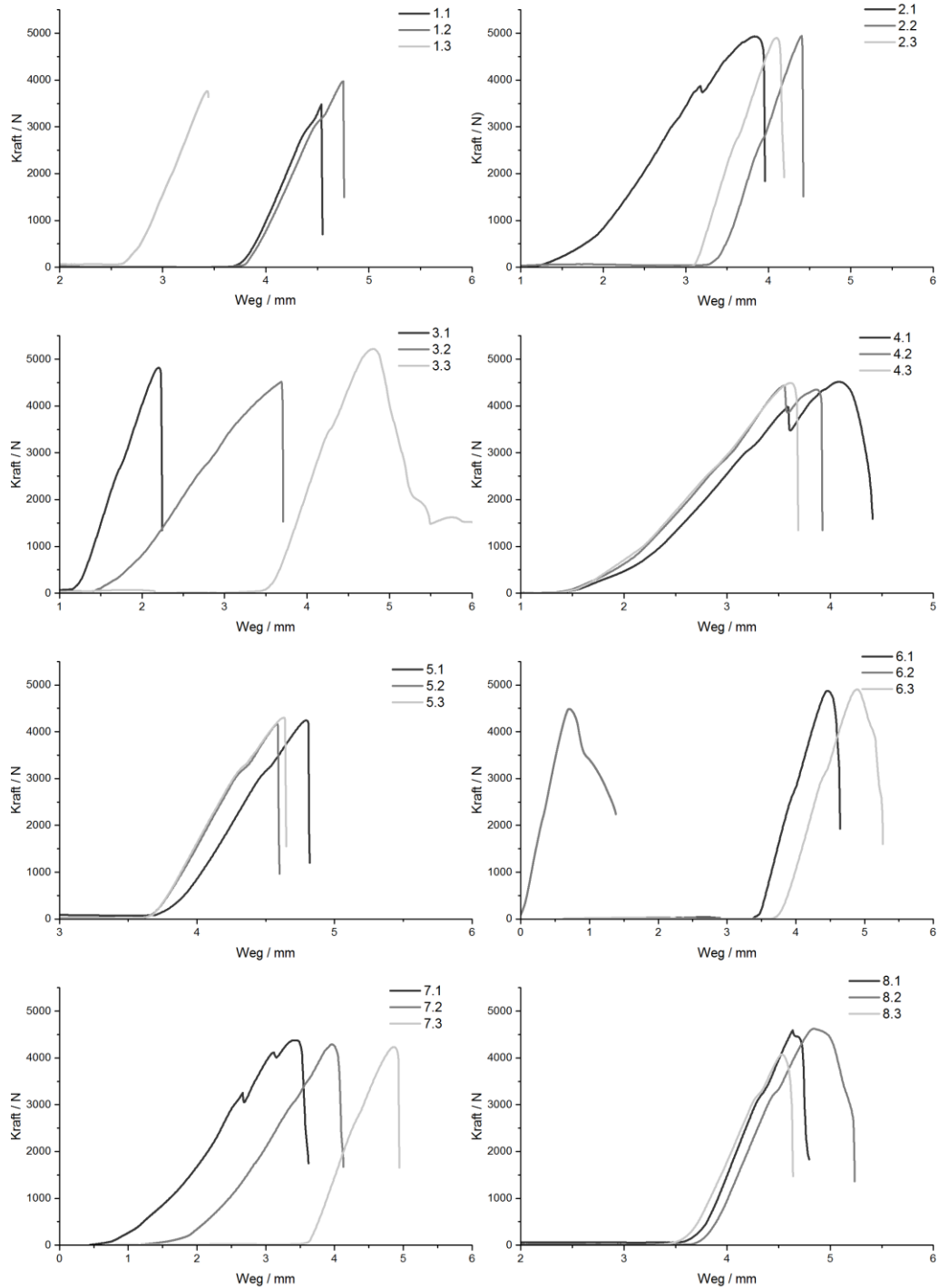
	Presstemperatur	Pressdauer	Molmasse	Additivierung
1	280 °C	15 min	24.000 g/mol	nein
2	320 °C	15 min	24.000 g/mol	ja
3	280 °C	60 min	24.000 g/mol	ja
4	320 °C	60 min	24.000 g/mol	nein
5	280 °C	15 min	31.000 g/mol	ja
6	320 °C	15 min	31.000 g/mol	nein
7	280 °C	60 min	31.000 g/mol	nein
8	320 °C	60 min	31.000 g/mol	ja
9	280 °C	15 min	24.000 g/mol	ja
10	320 °C	15 min	24.000 g/mol	nein
11	280 °C	60 min	24.000 g/mol	nein
12	320 °C	60 min	24.000 g/mol	ja
13	280 °C	15 min	31.000 g/mol	nein
14	320 °C	15 min	31.000 g/mol	ja
15	280 °C	60 min	31.000 g/mol	ja
16	320 °C	60 min	31.000 g/mol	nein

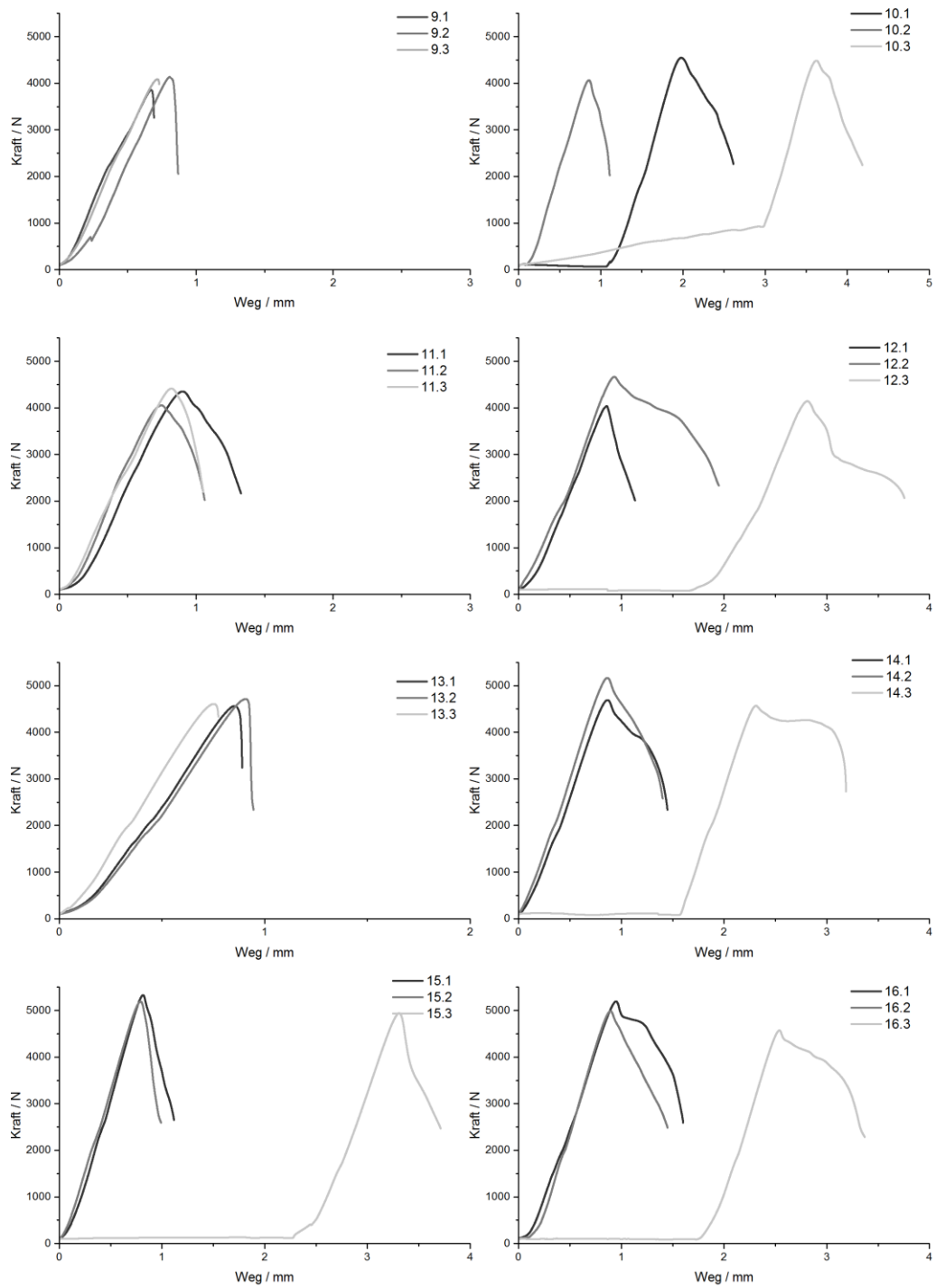
II.II**Polyamid**

	Presstemperatur	Pressdauer	Additivierung
1	250 °C	15 min	nein
2	280 °C	15 min	nein
3	250 °C	60 min	nein
4	280 °C	60 min	nein
5	250 °C	15 min	ja
6	280 °C	15 min	ja
7	250 °C	60 min	ja
8	280 °C	60 min	ja

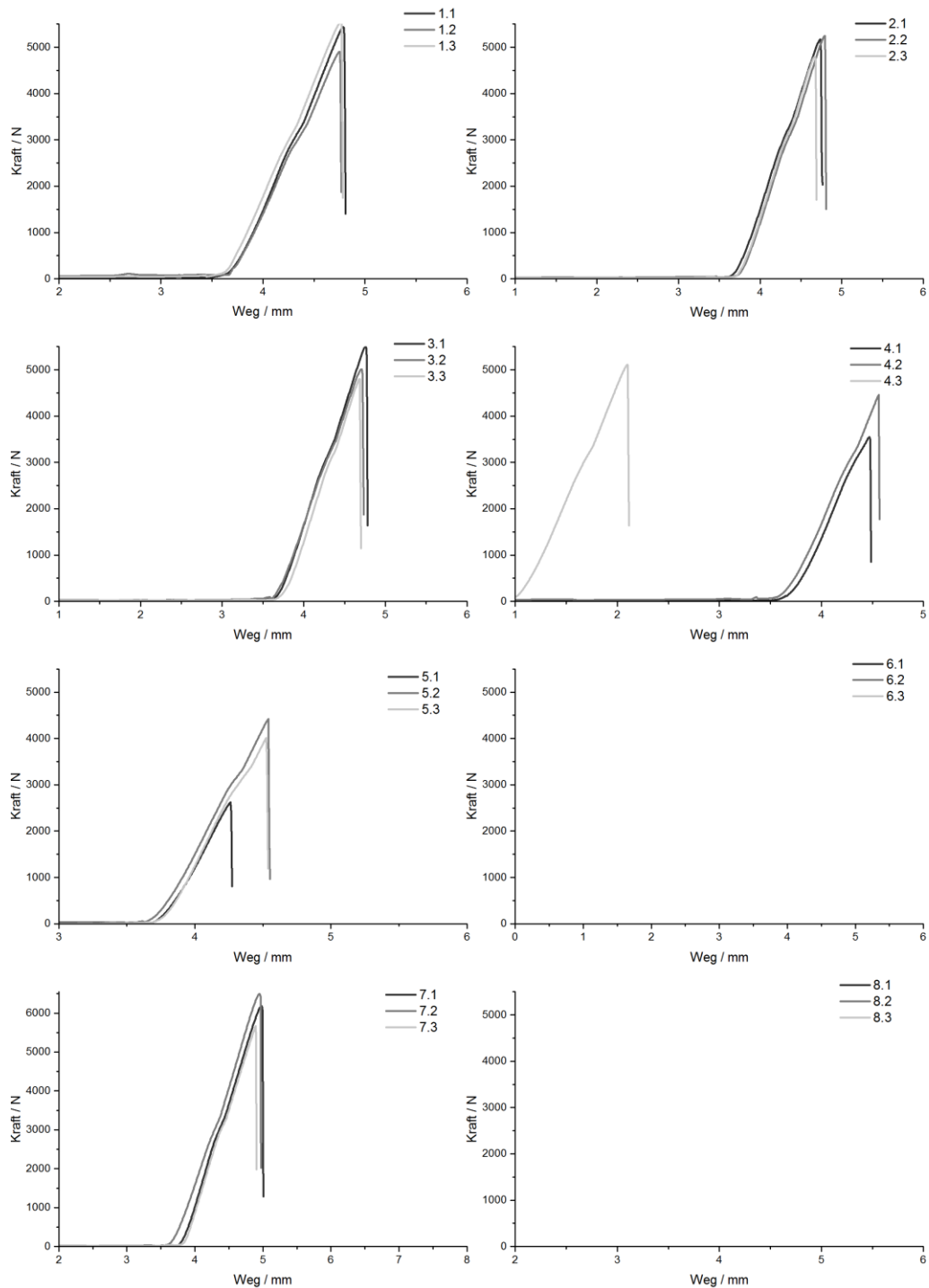
III Kraft-Weg-Kurven

III.1 Polycarbonat





III.II Polyamid



Lebenslauf

seit 17.02.2014	Promotion an der Technischen Universität Clausthal
seit 01.12.2011	Deutsches Kunststoff Institut (DKI) in Darmstadt mit Übergang des Instituts in die Fraunhofer Gesellschaft – Fraunhofer LBF am 01.07.2012: Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
01.02.2010 bis 30.11.2011	Gesellschaft zur Förderung technischen Nachwuchses e.V. (GFTN): Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
01.09.2009 bis 30.11.2011	Hochschule Darmstadt: Studium Master of Engineering: Kunststofftechnik
01.03.2009 bis 31.01.2010	Fraunhofer Gesellschaft – Fraunhofer LBF in Darmstadt: Anstellung als Hilfskraft
01.10.2006 bis 30.08.2009	Hochschule Darmstadt: Studium Bachelor of Engineering: Kunststofftechnik
01.01.2000 bis 30.09.2006	LOFO High Tech Film GmbH: Anstellung als Chemielaborant
01.09.1999 bis 31.12.1999	arbeitssuchend, geringfügig beschäftigt in der Bäckerei meiner Eltern
01.09.1998 bis 31.08.1999	Fachhochschule für Technik und Gestaltung Mannheim: Studium Technische Chemie
15.06.1998 bis 31.08.1998	Time-Power Personaldienstleistungen Einsatz in folgenden Unternehmen: <ul style="list-style-type: none">• Hirtler GmbH: als Chemielaborant• Janoschka GmbH und Co. KG: als Aushilfe• Hirtler GmbH: als Aushilfe
01.10.1997 bis 14.06.1998	arbeitssuchend
01.09.1996 bis 30.09.1997	St. Josefs Krankenhaus in Freiburg im Breisgau: Zivildienst
01.09.1994 bis 31.07.1996	Walther-Rathenau-Gewerbeschule in Freiburg im Breisgau: Ausbildung zum Chemisch technischen Assistenten Erwerb der Fachhochschulreife

01.09.1989 bis 30.06.1994

Hugo Höfler Realschule in Breisach am Rhein